

**T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MONOAZA 18-CROWN-6 ETER (MACE) KULLANILARAK
U(VI)'UN EKSTRAKSİYONU, ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ICP-OES
İLE TAYİNİ**

Serdar ÇOLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

2014

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Serdar Çolak tarafından yapılan "Monoaza-18-Crown-6 eter (MACE) Kullanılarak U(VI)'un Ekstraksiyonu, Önderiştirilmesi ve ICP-OES ile Tayini" konulu bu çalışma , jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı

Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Berrin Ziyadanoğulları

B. Ziyade

Üye : Prof. Dr. Birgül Işık

Birgül Işık

Üye (Danışman): Yrd. Doç. Dr. İbrahim Dolak

İbrahim Dolak

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 30/06/2014

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20

Doç.Dr.Mehmet YILDIRIM

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim esnasında gerek tez konusunun seçiminde ve gerekse de çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. İbrahim Dolak'a

Çalışmalarım esnasında gerek bilgi ve tecrübeleriyle ve gerekse de laboratuvar imkanı sağlayarak çalışmalarımı yapmamda kolaylık sağlayan değerli hocam Fen Fakültesi Dekanı ve Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Berrin Ziyadanoğulları'na

Çalışmalarımda kullandığım ligandın sentez ve karakterizasyonunda büyük emekleri geçen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Karakaplan'a

Teşekkürü bir borç bilirim...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	İX
ŞEKİL LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Uranyum ve Özellikleri	1
1.1.2. Uranyumun İzotopları	1
1.1.2.1. Doğal İzotoplar	1
1.1.2.2. Sentetik İzotoplar	2
1.1.3. Fiziksel Özellikler	2
1.1.3.1. Radyoaktive	2
1.1.3.2. Modifikasyonları	3
1.1.3.3. Mekanik Özellikleri	4
1.1.3.4. Termal Özellikleri	4
1.1.3.5. Elektrik ve Magnetik Özellikleri	4
1.1.4. Kimyasal Özellikleri	4
1.1.4.1. Uranyum Bileşikleri	5
1.1.4.1.1. Uranyum Oksitler	5
1.1.4.1.2. Uranyum Karbürler	5
1.1.4.1.3. Uranyum Nitrür	9
1.1.4.1.4. Uranyum Hidrür	6
1.1.4.1.5. Uranyum Halojenürler	6
1.1.4.2. Uranyum Çözelti Kimyası	6
1.1.5. Uranyum Kaynakları	6
1.2. Çözücü Ekstraksiyonu	7
1.2.1. Çözücü Ekstraksiyonunun Temelleri	8
1.2.1.1. Faz Kuralı	10
1.2.1.2. Dağılma Kuralı	10
1.2.1.2.1. Dağılma Oranı	11
1.2.3. Yüzde Ekstraksiyon	13

1.2.4.	Metal İyonunun Kompleksleşmesi	15
1.2.4.1.	Kararlılık Sabitleri	15
1.2.5.	Ekstraksiyon Prosesi	15
1.2.6.	Metal Komplekslerin Ekstraksiyonu	16
1.2.6.1.	Ekstrakte Edilebilir Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması	17
1.2.6.1.1.	MX_n Tipi Kompleksler	18
1.2.6.1.2.	MA_z Tipi Kompleksler	18
1.2.6.1.3.	ML_zB_b Tipi Kompleksler	18
1.2.6.1.4.	İyon Çifti Kompleksleri	18
1.2.6.1.5.	Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler	18
1.2.6.1.5.1	MX_n Kompleksler	18
1.2.6.1.5.2.	MA_z Tipi Kompleksler	19
1.2.6.1.5.3.	$ML_z B_b$ Tipi Kompleksler	19
1.2.6.1.5.4.	Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler	20
1.2.6.1.6.	Ekstrakte Edilen Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	22
1.2.6.1.6.1.	Job Yöntemi	23
1.2.6.1.6.2.	Eğim Oranları Yöntemi	23
1.2.6.1.6.3.	Grafiksel Yöntem	25
1.2.6.1.7.	Çözücü Ekstraksiyonunun Analitiksel Ve Diğer Uygulamaları	25
1.2.6.1.7.1.	Ayırma	25
1.2.6.1.7.2.	Ön Deriştirme	26
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	27
3.	MATERYAL VE METOT	37
3.1.	Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu	37
3.1.1.	Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının Çözültüsünün Hazırlanması	37
3.2.	U(VI) Çözültüsünün Hazırlanması	37
3.3.	Diğer Çözültülerin Hazırlanması	37
3.4.	Kullanılan Aletler	38
3.5.	Ekstraksiyon İşlemi	38
3.6.	Önderiştirme İşlemi	39
3.7.	MACE-U(VI) Kompleksi İçin Spektrofotometrik Tayin Metodu Geliştirilmesi	39
3.8.	Ekstraksiyon İşleminin Standart Referans Materyal (SRM) Numunesine Uygulanması	39

4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1.	Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu	41
4.2.	U(VI)'un Ekstraksiyonunda Optimim Ekstraksiyon Süresi Tespiti	41
4.3.	U(VI)'un Ekstraksiyonunda Optimum pH Tespiti	42
4.4.	Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının ve Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) Kompleksinin Absorbsiyon Spektrumu ve Kompleksin Absorbans Değerine pH Etkisi	43
4.5.	Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) ve U(VI) Arasındaki Kompleks Stokiyometrisi Tespiti	43
4.6.	MACE-U(VI) Kompleksinin Spektrofotometrik Analizi	44
4.7.	U(VI)'un Analizine Yabancı İyonların Etkisi	46
4.8.	Ekstraksiyon İşleminin ve Spektrofotometrik Analiz Yönteminin Standart Referans Materyal (SRM) Numunesine Uygulanması	47
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	49
6.	KAYNAKLAR	51
	ÖZGEÇMİŞ	61

ÖZET

MONOAZA 18-CROWN-6 ETER (MACE) KULLANILARAK U(VI)'UN EKSTRAKSİYONU, ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ICP-OES İLE TAYİNİ

Yüksek Lisans Tezi

Serdar ÇOLAK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2014

Bu çalışmada, 2-Etil-N-Benzil-4, 7, 10, 13,16-Pentaoksa-1-Azasiklooktadekan (MACE) kullanılarak matrix ortamında bulunan U(VI)'un ekstraksiyonu ve önderiştirilmesi gerçekleştirilmiş ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spktroskopisi (ICP-OES) ile tayin edilmiştir. Optimum koşulları belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda ise, U(VI)'un ekstraksiyon verimine, ekstraksiyon süresi, pH, örnek çözelti hacmi, eluent türü ve derişimi, ve yabancı iyonların etkisi gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir. Belirlenen optimum koşullarda oluşan MACE-U(VI) kompleks bileşğinde kompleks stokiyometrisini tespit etmek amacıyla Jop's plot metodu kullanılmış ve L/M oranı tespit edilmiştir. Bunun yanında belirlenen optimum koşullarda, matrix ortamında bulunan eser düzeydeki U(VI)'un önderiştirilme işlemi yapılmıştır.

Optimum ekstraksiyon süresini tespit etmek amacıyla yapılan deneylerde, 5-65 dk arası sürelerde işlem yapılmış ve 25 dk'lık ekstraksiyon süresinde U(VI) tamamının organik faza geçtiği tespit edilmiştir.

U(VI)'un ekstraksiyon verimine pH'ın etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, pH 2-10 aralığında seri U(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler ile ekstraksiyon işlemi yapıldığında en uygun pH değerinin 7.0 olduğu tespit

edilmiş ve bu aralıkta yapılan ekstraksiyon işleminde U(VI)'un tamamının organik faza geçtiği tespit edilmiştir.

U(VI)'un ekstraksiyon verimine örnek çözelti hacminin etkisini incelemek amacıyla belirlenen optimum süre ve pH'da yapılan deneylerde, 5-100 mL arası çözeltiler hazırlanmış 35 mL'den sonra ekstraksiyon veriminde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Organik fazda MACE ligandı ile kompleks oluşturan U(VI)'un elusyon işlemi için HNO₃ ve HCl gibi asitlerin (eluentlerin) farklı konsantrasyonları (0.1-1.0 mol/L) denenmiş, yapılan deneyler sonucunda en uygun eluentin 1.0 mol/L HNO₃ olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda yapılan elusyon işleminde organik fazdaki U(VI)'un tamamı elue edilmiştir.

U(VI)'un ekstraksiyonuna yabancı iyonların (interfer) etkisini incelemek amacıyla belirlenen optimum koşullarda matrix çözeltilisine yüksek konsantrasyonlarda K⁺, Na⁺, Zn²⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ gibi iyonlar ilave edilmiş ve ekstraksiyon verimindeki değişim incelenmiştir.

Belirlenen optimum koşullarda organik fazda oluşan MACE-U(VI) kompleksinin stokiyometrisini (L/M oranını) tespit etmek amacıyla Job's plot metodu kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda kompleks stokiyometrisinin 1:1 oranında olduğu tespit edilmiştir. Organik fazdaki analizler 279 nm'de UV-VIS Spektrofotometresinde yapılmıştır.

Son olarak da geliştirilen metodun doğruluğunu ve kesinliğini tespit etmek amacıyla geliştirilen metod standart referans materyal (IAEA-Soil 7) numunesine uygulanmış ve elde edilen sonuçlar geliştirdiğimiz metodu desteklemiştir.

Anahtar Kelimeler: Uranyum, MACE, Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu, Önderiştirme

ABSTRACT

MONOAZA 18-CROWN-6 ETHER (MACE) SOLVENT EXTRACTION,
PRECONCENTRATION AND DETERMINATION WITH ICP-OES of U(VI)

MSc THESIS

Serdar ÇOLAK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DİCLE

2014

In the present study, extraction and preconcentration of U(VI) in matrix of 2-ethyl-N-benzyl-4,7,10,13,16-pentaoxa-1-azacyclooctadecane (MACE) and it was detected by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-OES). In the experimental studies to determine optimum conditions, effect of several parameters such as extraction time, pH, volume of the sample solution, type and concentration of the eluent, and interfering ions were investigated and optimum conditions were determined. Jop's plot method was used to determine complex stoichiometry in MACE-U(VI) complex and L/M ratio was found. Furthermore, trace U(VI) in matrix was preconcentrated in the optimum conditions.

In the experiments for determining optimum extraction time, 5-65 min was studied and it was found that all U(VI) passed to the organic phase in a 25 min of extraction.

In the experiments to find how pH affects extraction yield of U(VI), a series of U(VI) solutions were prepared in the range of pH 2-10 and it was found that pH 7.0 was the best pH range, at which entire U(VI) passed into the organic phase.

In the experiments to determine influence of the sample solution on extraction yield of U(VI), 5-100 mL solutions were prepared and it was found that the extraction yield reduced after 35 mL.

For elution of U(VI), which forms a complex with MACE ligand in the organic phase, various concentrations (0.1-1.0 mol/L) of several acids, such as HNO₃ and HCl were tested and 1.0 mol/L HNO₃ was determined as the optimum eluent, by which U(VI) passed into the organic phase completely.

Several ions such as K⁺, Na⁺, Zn²⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, ⁻ in high concentrations were added into the matrix solution in the optimum conditions found for effect of interfering ions on the extraction yield of U(VI), change in extraction yield was investigated and it was found that result in changes in extraction yield.

Job's plot method was used to establish stoichiometry of MACE-U(VI) complex (L/M ratio), which formed in the organic phase under optimum conditions. Stoichiometry of the complex was found to be 1:1 and analysis in the organic phase was carried out at 279 nm by an UV-VIS Spectrophotometer.

Finally, the developed method was applied to standard reference material (IAEA-Soil 7) sample in order to determine accuracy and precision of the method, and the results supported the developed method.

Keywords: Uranium, MACE, Liquid-Liquid Extraction, Preconcentration

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1.	Uranyum metalinin fazları	4
Çizelge 4.1.	U(VI) Ekstraksiyon Verimine Yabancı İyon Etkisi	43
Çizelge 4.2.	Metodun SRM Numunesine Uygulanması	47

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Filyon tepkimesi	2
Şekil 1.2. ^{238}U 'in radyoaktif bozunması	3
Şekil 1.3. ^{235}U 'in radyoaktif bozunması	3
Şekil 4.1. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının Sentez Mekanizması	41
Şekil 4.2. U(VI)'un Ekstraksiyonunda Optimum Süre Tespiti	41
Şekil 4.3. U(VI)'un Ekstraksiyon Verimine Optimum pH Tespiti	42
Şekil 4.4. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının ve Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) Kompleksinin Absorbsiyon Spektrumları	44
Şekil 4.5. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) Kompleksinin Absorbans Değerine pH Etkisi	45
Şekil 4.6. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) ve U(VI) Arasındaki Kompleks Stokiyometrisini Tespit (Job's Plot Yöntemi ile)	46
Şekil 4.7. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) kompleksinin UV-VIS Spektrofotometresinde oluşturulan Kalibrasyon Grafiği ($\epsilon=1.98 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	46

KISALTMA VE SİMGELER

$[A]_{\text{sulu}}$:Sulu fazda A maddesinin çözünen derişimi
$[A]_{\text{org}}$:Organik fazdaki A maddesinin derişimi
D	:Dağılma oranı
V	:Serbestlik derecesi
P	:Faz sayısı
C	:Bileşenlerin sayısı
K_D	:Dağılma sabiti
Φ	: Çözünen maddenin her bir fazdaki kimyasal potansiyeli
%E	:Yüzde ekstraksiyon
V_0	:Organik fazın hacmi
V_s	:Sulu fazın hacmi

1.GİRİŞ

1.1. Uranyum ve Özellikleri

Uranyum atom numarası 92 olan radyoaktif bir elementtir. Atom ağırlığı 238.03 g/mol'dür. Periyodik Çizelgede aktinitler arasında yer almaktadır. Çok sayıda α ve β ışınması yaparak kararlı bir elemente dönüşür. Doğal uranyum, her biri farklı kaynaklarda genellikle aynı miktarda bulunan üç farklı izotoptan oluşmaktadır (Ullmann ve ark. 1995).

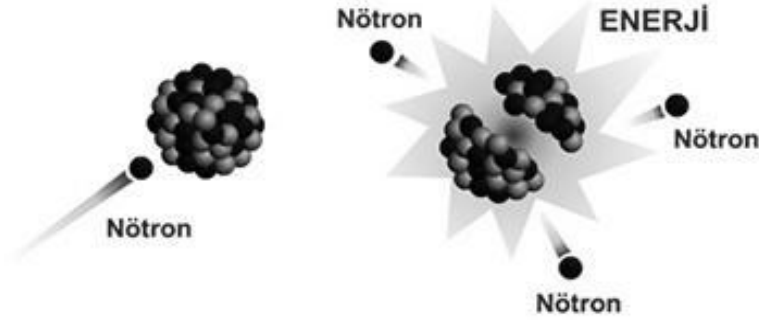
Uranyum, ilk kez 1789'da pitchlende cevherlerinde çalışma yapan Alman Martin Klaproth tarafından oksitli bir bileşiği halinde bulunmuştur. Klaproth, bulduğu doğal sarı oksidi çöktürmüş ve karbon ile indirgeyerek siyah bir toz elde etmiş ve onu bir element olarak kabul etmiştir. 1790 yılında metalik uranyum zannedilen bu bileşiğe uranüs gezegenine itafen, 'uranit' adı verilmiştir. Daha sonra 1841 yılında Fransız Kimyacı Eugene Peligot tarafından element olan uranyumun bulunmasıyla bugünkü adını almıştır. Fisyonun bulunmasından önce cam ve proselenlerin renklendirilmesinde ve ağır olduğu için denge ağırlığı olarak kullanılmıştır. ^{235}U izotopunun fisyonu 1938'de Otto Hahn ve Fritz Strassmann tarafından bulunmuştur. Bu buluşu 2 Aralık 1942'de Enrico Fermi tarafından gerçekleştirilmiş, ilk insan yapımı nükleer zincir reaksiyonuna neden olan bir takım ciddi aktivite araştırmaları takip etmiştir. İkinci Dünya Savaşı sırasında Amerika Birleşik Devletleri nükleer silah kullanma kararı almıştır, fakat savaş sonrasında uranyum ile ilgili araştırmalar, yalnızca barışçıl enerji kullanımını için devam etmiştir (Ullmann ve ark. 1995).

1.1.2. Uranyumun İzotopları

1.1.2.1 Doğal İzotoplar

^{235}U ve ^{233}U fisyon yapabilen çekirdeklere sahiptir. Zincirleme fisyon reaksiyonu sonucunda açığa çıkan enerji nedeni ile nükleer enerji üretiminde yakıt olarak kullanılabilirler. ^{235}U doğada bulunabilir fakat ^{233}U sentetik bir izotopdur. Şekil 2.1'de bir fisyon reaksiyonu görülmektedir. Bu izotoplardan %99.2762'si yarı ömrü 4.47×10^9 yıl olan ve 4.15 MeV enerjili α - yayınlayan ^{238}U , %0.7205'i 7.08×10^8 yıl yarı ömrü olan ve 4.29 MeV enerjili α yayınlayan ^{235}U ve %0.0056'sı yarı ömrü 2.45×10^5 yıl olan ve 4.78 MeV enerjili α yayınlayan ^{234}U 'dur (Benedict ve

ark. 1986).



Şekil 1.1. Filyon tepkimesi (TAEK, 2012)

1.1.2.2. Sentetik İzotoplar

^{232}U : Kısa yarı ömürlü (72 yıl) α yayınlayıcı bir izotoptur.

^{233}U : Sentetik fisil bir nükleoiddir. Doğal toryumun nötron yakalaması ve bunu izleyen ardışık iki β parçalanması ile oluşur. Yarı ömrü 1.63×10^5 yıldır ve α parçalanması yapar.

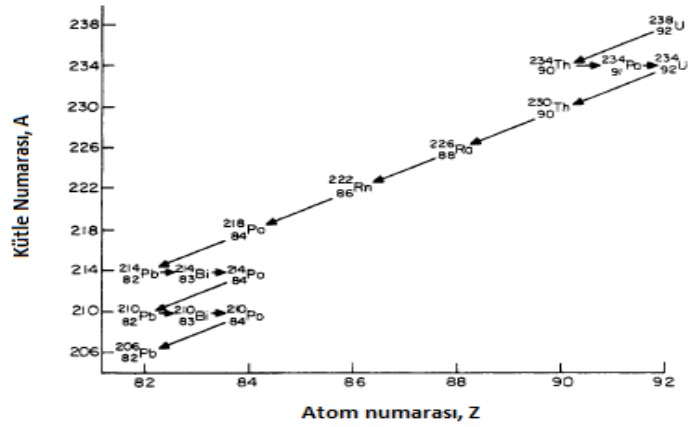
^{236}U ve ^{237}U ; ^{235}U ihtiva eden yakıtın ardışık nötron yakalaması ile üretilir. Her iki izotop da zararlı kontaminantlardır. ^{236}U bir nötron adsorplayıcısıdır ve yakıtın reaktivitesini azaltır. ^{236}U 'nın ^{235}U ve ^{238}U arasında bir atomik kütleyle sahip olması daha sonraki izotopik yeniden zenginleştirmeyi güçleştirir.

^{239}U , Yakıtta bulunan ^{238}U 'in nötron yakalaması ile oluşur. Çok kısa yarı ömürlüdür (23.5 dakika) (Benedict ve ark. 1986).

1.1.3. Fiziksel Özellikler

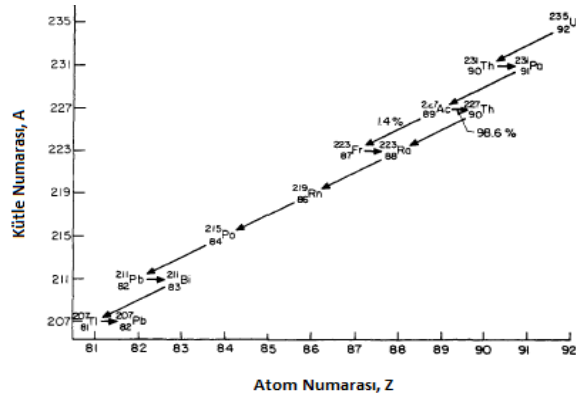
1.1.3.1 Radyoaktif

Doğal uranyum izotopları α -yayınlayıcıdır ve şekil 1.2 ve şekil 1.3 en önemli iki izotopunun bozunma zincirini göstermektedir.



Şekil 1.2. ^{238}U 'in radyoaktif bozunması (Benedict et al.1986)

Şekil 1.2'de ^{238}U bozunma serisinin kararlı ^{206}Pb 'ya kadar olan üyelerini görülmektedir. Serinin en uzun yarı ömürlü ana izotopu ^{238}U 'dir ve ^{234}U da bu seride yer almaktadır. Şekil 2.3'de ^{235}U bozunma serisi görülmektedir. Bu serinin en uzun ömürlü izotopu ^{235}U 'dir. Serinin sonunda kararlı ^{207}Pb izotopu oluşur (Benedict ve ark. 1986).



Şekil 1.3. ^{235}U 'in radyoaktif bozunması (Benedict ve ark. 1986)

1.1.3.2. Modifikasyonları

Uranyumun atmosferik basınçta, sıcaklıkla değişen kristalik yapısı farklı üç modifikasyonu vardır. Çizelge 2.1 metalik uranyumun geçiş sıcaklıklarını, fazlarını, kristalik yapılarını ve örgü sabitlerini göstermektedir (Ullmann ve ark 1995).

1.1.3.3. Mekanik Özellikleri

Gama fazında metal yumuşak, biçimlendirilebilir ve çalışması kolaydır. Fakat bu fazda hava gibi oksitleyici ortamlarda çok çabuk oksitlendiği için, uranyum metali ile alfa fazında ve daha düşük sıcaklıklarda çalışılmalıdır (Ullmann ve ark. 1995; Eral, 2011).

1.1.3.4. Termal Özellikleri

Uranyum metalinin yoğunluğu sıcaklık ile önemli derecede değişmektedir. Metal 935 K'de beta fazına geçerken büyük bir yoğunluk değişimi meydana gelmektedir. Bu büyük yoğunluk değişimi, bu sıcaklığın üzerinde uranyum metalinin yakıt olarak kullanılmasını kısıtlar (Ullmann ve ark. 1995; Eral, 2011).

Çizelge 1.1. Uranyum metalinin fazları (Ullmann et al., 1995)

Sıcaklık	Faz	Kristalik Yapı	Örgü Sabiti
< 935 K	Katı α	Ortorombik	a = 0.2858 nm b = 0.5976 nm c = 0.4955 nm
1045 – 1406 K	Katı γ	Kübik	a = 1.0759 nm c = 0.5656 nm
1046 – 4173 K	Sıvı		a = 0.3524
~ 4173	Buhar		

1.1.3.5. Elektrik ve Magnetik Özellikleri

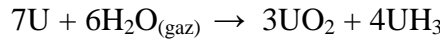
Oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği $30 \mu\Omega$ cm civarındadır. Elektriksel direnç artan sıcaklıkla artarak 873 K'de yaklaşık $55 \mu\Omega$ cm' ye çıkmaktadır. Çok düşük sıcaklıklarsa süper iletken olur.

Uranyum paramagnetiktir. Paramagnetik duyarlılığı sıcaklıkla değişir ve faz dönüşüm noktalarında düzensizlik sergiler (Ullmann ve ark. 1995).

1.1.4. Kimyasal Özellikleri

Uranyum aktif bir elementtir ve asal gazlar dışında pratik olarak bütün elementler ile tepkimeye girmektedir. Taze kesilmiş uranyum, dış görünüşü ile çeliğe benzeyen parlak gümüşümsü beyaz bir metaldir. Birkaç dakika içinde saman rengine, bir kaç gün içinde mavimsi griye, daha sonra da tam siyaha dönüşür. Toz halindeki uranyum ise oda sıcaklığında kendiliğinden yanar ve suyla reaksiyon verir.

Kütle halindeki uranyum ise 700°C'de U₃O₈ oluşturarak devamlı yanar. Ayrıca su ile oda sıcaklığında yavaş ve daha yüksek sıcaklıklarda, kaynar su ve buhar ile hızlı reaksiyon verir. UO₂ ve UH₃ oluşur ve ısı açığa çıkar. Su soğutmalı reaktörlerde uranyum metalinin alüminyum, paslanmaz çelik veya zirkonyum gibi reaksiyon vermeyen bir metal ile korunmasının nedeni;



reaksiyonunun oluşumunu önlemektir (Benedict ve ark. 1986).

1.1.4.1. Uranyum Bileşikleri

Uranyum +3, +4, +5, ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunmaktadır. En önemli bileşikleri +4 ve +6 değerlikli olan bileşikleridir. Trivalent uranyum iyonu, suyu hidrojene indirger. Bu yüzden bu bileşiklerinin sulu çözeltisi hazırlanmaz. Tetravalent uranyum bileşikleri, bazen heksavalent forma oksitlenmesi dışında zirkonyum veya toryumun dört değerlikli bileşiklerine benzemektedir. Pentavalent uranyum bileşikleri orantısız bozularak heksavalent ve tetravalent forma dönüştükleri için önemleri azdır. Sulu çözeltilerde heksavalent uranyum, uranil iyonu (UO₂²⁺) oluşturur (Benedict ve ark. 1986; Eral, 2011).

1.1.4.1.1 Uranyum Oksitler

UO₂, U₃O₈, UO₃, UO₄.2H₂O en önemli oksit bileşikleridir.

UO₂ (uranyum dioksit), hafif su, ağır su ve hızlı üretken reaktörlerde en fazla kullanılan yakıt şeklidir. Kararlı bir bileşiktir. Su ile reaksiyona girmediği için su

soğutmalı reaktörlerde zarf sızıntısından etkilenmez ve yakıt olarak kullanılabilir (Benedict ve ark. 1986; Eral, 2011).

1.1.4.1.2 Uranyum Karbürler

Uranyum karbürler oda sıcaklığında yalnızca kuru havada kararlıdır. Nem, su ve buharla hızlıca reaksiyon verirler. Bu nedenle su soğutmalı reaktörlerde kullanılamazlar. Başlıca karbürler UC, UC₂, U₂C₃'dür.

Uranyum monokarbür (UC), yüksek uranyum yoğunluğuna ve termal iletkenliğe sahip olması nedeniyle, hızlı üretken reaktörlere yakıt olarak düşünülmektedir.

Uranyum dikarbür (UC₂), yüksek sıcaklık gaz soğutmalı reaktörlerde yakıt olarak kullanılmaktadır (Benedict ve ark. 1986; Eral, 2011).

1.1.4.1.3 Uranyum Nitrür

UN, yüksek atom yoğunluğu, düşük yavaşlatıcı özelliği ve yüksek erime noktası nedeniyle hızlı reaktörler için yakıt olarak düşünülmektedir. Nemli hava ve su ile oldukça hızlı reaksiyon verir (Benedict ve ark. 1986; Eral, 2011).

1.1.4.1.4 Uranyum Hidrür

Uranyum hidrür (UH₃), uranyum ve zirkonyum hidritlerinin (UH₃-ZrH₄) katı bir çözeltisi TRIGA reaktörlerinde yakıt olarak kullanılmaktadır. UH₃ genellikle piroforiktir ve kullanılırken dikkatli olunması gerekmektedir. (Benedict ve ark. 1986; Eral, 2011).

1.1.4.1.5 Uranyum Halojenürler

Uranyum halojenler ile çok fazla bileşik yapmaktadır. Başlıca uranyum halojenürler, UF₃, UF₄, UF₅, UF₆, UCl₃, UCl₄, UCl₅, UCl₆, UBr₃, UBr₄, UI₃, UI₄. Uranyum halojenürlerin kararlılığı, halojen atom numarasının artması ve bileşikteki atomların sayısının artması ile azalır.

Uranyum tetraflorür (UF₄), uranyum hekzaflorür (UF₆) ve uranyum metali

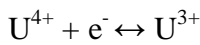
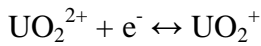
üretiminde önemli bir ara üründür. UO_2 'nin aşırı HF buharları ile reaksiyona sokulması ile elde edilir. ZrF_4 , BeF_4 and ${}^7\text{LiF}$, ${}^{235}\text{UF}_4$ Erimiş Tuz Reaktör denemesinde yakıt olarak kullanılmıştır.

Uranyum hekzaflorür gaz fazıda uranyum izotoplarını ayırmak için kullanılan oldukça buharlaşıcı bir bileşiktir. Uranyum zenginleştirmede; gaz difüzyon, gaz santrifüj ve aerodinamik proseslerde kullanılır (Benedict ve ark. 1986; Eral, 2011).

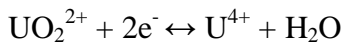
1.1.4.2 Uranyum Çözelti Kimyası

Uranyumun sulu çözeltilerde en kararlı oksidasyon durumu uranil iyonunda bulunan (UO_2^{2+}), +6 durumudur. Sulu çözeltilerde, +5 durumunda bilinen tek iyon uranoil (UO_2^+) iyonudur.

Sulu çözeltilerin içerdiği U^{+4} iyonları çözülmüş oksijen gibi oksitleyici ajanların yokluğunda kararlıdır ve U^{+3} iyonları su ile reaksiyona girer ve hidjoren açığa çıkararak bozunur. Uranyumun çeşitli oksidasyon durumlarının bağlı kararlılığı çözeltinin pH'sına ve kompleksleştirici ligandların varlığına bağlıdır. Uranyumun farklı iki oksidasyon durumu arasındaki redoks reaksiyonunun hızı, indirgenen ve yükseltgenen formlar arasında bir kimyasal yapı değişimi görülüyorsa hızlıdır, aksi halde redoks tepkimesi yavaş gerçekleşir. Bu da demek oluyor ki;



tepkimleri hızlı iken,

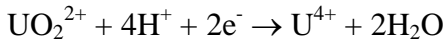


tepkimesi yavaştır (Katz ve Seaborg, 2008)

En kullanışlı iyonlar uranus (U^{+4}) ve uranil (UO_2^{2+}) iyonlarıdır.

Uranoil (UO_2^+) çözeltileri disproporsiyona uğrama eğilimindedir ve kararlılık aralığı oldukça küçüktür, U^{3+} iyonu ise su ile reaksiyon verdiği için oldukça kararsızdır bu sebepler nedeniyle bu iki iyon ile çalışmak oldukça zordur. (Katz and Seaborg 2008).

Tetravalent uranyum tuzlarının çözeltileri, genellikle uranil bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanır.



Uranyum tetraklorür, tetrabromür ve tetraiyodürün suda çözünmesi ya da U^{3+} iyonlarının oksidasyonu ile de U^{4+} iyonu elde edilebilir. Fakat kararlı olan bu iyon kuvvetle hidrolizlenebilir.

Uranil (UO_2^{2+}) tuzları çözeltide, UO_3 bileşiğinin uygun bir asitte çözünmesiyle hazırlanabilir. Uranil nitrat, sülfat, asetat, florür, klorür, bromür ve iyodür bileşikleri suda çözünebilmektedir ve bu çözeltilerin karakteristik sarı-yeşil floresans özelliği vardır (Eral, 2011).

Uranil nitrat çözünmüş uranyum metalinin ya da oksitlerinin nitrik asitle çözülmesi ile hazırlanabilir. Sarı uranil nitrat heksahidrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde kristallenir. Uranil nitrat çözeltisinde bulunan uranyum, açık sarı (uranil peroksit) $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'i selektif olarak çöktüren hidrojen peroksit eklenmesiyle saflaştırılabilir. Uranil nitrat çözeltisine sodyum hidroksit ilavesiyle sodyum diuranat, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ çöker. Amonyum hidroksit ilavesi de amonyum diuranat çöktürür.



1.1.5. Uranyum Kaynakları

Uranyum yüksek konsantrasyonda bulunduğu cevherlerde üç durumda bulunmaktadır. Bunlar tetravalent uranyum içeren cevherler, heksavalent uranyum içeren hidrate cevherler, tetravalent uranyum içeren refraktör minerallerdir.

Çek Cumhuriyeti, Ontario ve New Mexico'da her biri tetravalent uranyum cevheri sınıfında olan, uraninite (pitchblende), uranothorite ve coffinite bulunmaktadır.

Colorado Platosu, New Mexico ve Washington'da hegzavalent uranyum hidrate cevherlerden gummite, carnotite, tyuyamunite, autunite, torbernite, uranophane bulunmaktadır.

Tetravalent uranyum içeren refraktör mineraller ise Güney Avustralya, Ontario ve Nijerya'da bulunan davidite, brannerite, pyrochlore'dur (Benedict ve ark.1986).

1.2. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu, bir çözeltilinin (genellikle sulu) , ikinci bir çözücü (genellikle organik) ile temas ettirilerek bir yada daha çok çözünen maddenin ikinci çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır. Çözünen bir madde, A, önce iki sıvıdan birinde çözülür, sonra zamanla iki faz arasında dağılır. Bu dağılım dengeye ulaştığı zaman sulu fazda A maddesinin çözünen derişimi $[A]_{\text{sulu}}$ ve organik fazdaki derişimi $[A]_{\text{org}}$ tir. A maddesinin dağılıma oranı şöyle verilir;

$$D = [A]_{\text{org}} / [A]_{\text{sulu}} \quad (1.1)$$

Dağılıma oranı, organik fazdaki A maddesinin toplam analitik derişiminin sulu fazdaki toplam analitik derişimine oranıdır (Raydberg ve ark. 1992).

Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde organik faz metal ya da metaller için seçimli olan bir şelatlaştırıcı içermektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen ayırmalar basit, temiz ve hızlı olmaktadır. Bu teknik çok az miktardaki maddelere uygulanabileceği gibi, büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir (Jeffery ve ark.1989).

Çözücü ekstraksiyonu, basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle metal katyonlarının ayırma tekniği, kimyasal analiz amacıyla kullanılabilceği gibi, endüstride geçiş ve nadir toprak katyonlarının hidrometalurjik

yöntemlerle üretiminde de kullanılabilir. Asetilaseton, 8-hidroksikinolin, dimetilglioksim, kupferron, ditizon ve sodyum dietildithiokarbamat kimyasal analiz amacıyla katyonların organik faza ekstraksiyonunda kullanılan bileşiklerin bazıları olarak sayılabilir (Jeffery ve ark.1989). Endüstriyel amaçlı olarak, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan metallerin geri kazanılmasında, aromatik hidroksi oksimler, alkil hidroksi kinolinler, karboksilik asitler ve aminler ligand olarak kullanılan bileşik türleri olarak örnek verilebilir.

Yöntemin esası;



reaksiyonuna dayanmaktadır.

Metal analizlerinde sulu çözeltilerdeki örneklerle temel olarak ilgilenenimizden, burada anlatılan çözücü ekstraksiyonu, su ve organik çözücü çiftini içermektedir. Organik çözücü içinde çözünürlük genellikle basit metal tuzlarına ait olan bir özellik değildir. Metal tuzlarının yüksek iyonik doğasından beklenebileceği gibi birçok metal tuzları kuvvetli elektrolitlerdir. Kuvvetli elektrolitlerin sulu ortamdaki yüksek çözünürlüğü dielektrik sabitinin yüksek olmasından kaynaklanır. Önemli bir faktör de suyun, iyonları sarma eğilimidir. Esas olarak bütün ekstraksiyon sistemlerinde metal iyonlarına koordine olmuş olan su moleküllerinin hepsi ya da bir kısmı organik faz içine ekstrakte edilebilen bir tür elde etmeden önce bir şelatlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılmalıdır (George ve Henry 1957).

1.2.1. Çözücü Ekstraksiyonunun Temelleri

Çözücü ekstraksiyonunda, faz sınırları boyunca maddenin hareketini bir ayırma prensibi olarak faz dağılımı kuralı ile açıklar (George ve Henry 1957).

1.2.1.1. Faz Kuralı

Bütün faz dağılımları için Gibbs' in klasik faz kuralı geçerlidir;

$$V = C - P + 2$$

Bu formülde P faz sayısı, V serbestlik derecesi, C bileşenlerin sayısı; 2 ise basınç ve sıcaklığın değişken olduğunu gösteren bir sayıdır. Birbiriyle karışmayan iki çözücü ile birlikte bir çözünen maddenin olduğu çözücü ekstraksiyonu sisteminde $P = 2$ ve $C = 3$ dür. Sabit sıcaklık ve basınçta serbestlik derecesi bir olur. Bu bir fazdaki çözünen derişimini belirlersek diğer fazdaki çözünen derişiminin de belirlenmiş olacağını söyler. Bundan başka her bir çözücü fazındaki çözünen derişimleri arasında bir ilişki olacağını görmekteyiz. Bu ilişki dağılma kuralında kantitatif olarak verilmektedir (George ve Henry 1957).

1.2.1.2. Dağılma Kuralı

Birbiriyle karışmayan iki çözücü ve iki faz arasında dağılan çözünen maddeden oluşan bir sistemde faz kuralı serbestlik derecesini bir olarak tahmin etmesine rağmen dağılma kanunu daha büyük bir sınırı ortaya çıkarır. Bu kural, iki fazda çözünen maddenin derişimlerinin oranının toplam derişimden bağımsız olduğunu ve sabit olduğunu gösterir. İlk defa 1872 yılında Berthelot ve Jungfleish tarafından ifade edilen ve 1891 yılında Nerst tarafından ayrıntılı olarak ele alınan dağılma kanunu iki karışmayan çözücü arasında bir çözünen madde sabit sıcaklıkta dağıldığında dengede iki fazda aynı molekül ağırlıklı çözünen maddenin derişimlerinin oranının sabit olacağını gösterir. 1 ve 2 çözücüleri arasında dağılan A çözüneni;

$$A_1 \rightleftharpoons A_2 \quad (1.4)$$

$$K_{D,A} = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (1.5)$$

yazılabilir. Burada K_D dağılma sabitidir ve toplam derişimden bağımsızdır. Dağılma kanunu faydalı bir yaklaşım olmasına rağmen dikkatli deneysel testler iki tür ihtimali ortaya çıkarır. Birincisi kuralın termodinamiksel olarak ters olmasından doğar. İkinci yanlış da her bir fazda disosyasyon ve asosyasyon gibi reaksiyonlarla dağılan türler olduğu zaman ortaya çıkar. Bu kimyasal reaksiyonların olması dağılan türlerin faz derişimlerini etkiler(George ve Henry 1957).

Her bir fazda dengede olan şartların termodinamik açıklaması dağılma kuralındaki yaklaşımların niteliğini anlamada faydalı olacaktır. Çözünen maddenin her bir fazdaki kimyasal potansiyeli Φ (kısmi molal serbest enerjisi) eşit olduğu zaman sabit sıcaklık ve basınçta dengeye ulaşır. Şöyleki;

$$\Phi_1 = \Phi_2 \quad (1.6)$$

1 ve 2 sırasıyla çözücü fazlarını gösterir. Φ için uygun eşitliği yerine koyarsak, şu eşitliği elde ederiz;

$$\Phi_1^0 + RT \ln m_1 + RT \ln \gamma_1 = \Phi_2^0 + RT \ln m_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte Φ^0 , hiptetikselsel olarak ideal 1 molal çözeltide çözünen maddenin kimyasal potansiyelini, m , molalite olarak çözünen maddenin derişimini ve γ , molal aktivite katsayısını gösterir. Bu eşitlikten molal dağılma katsayısı için şu eşitliği elde edebiliriz.

$$K_D = m_2 / m_1 = \gamma_1 / \gamma_2 e^{-(\Phi_2^0 - \Phi_1^0) / RT} \quad (1.8)$$

Dengede çözünen maddenin bulunması iki çözücünün birbiri içindeki çözünürlüklerini önemli ölçüde etkilemez ise Φ^0 değerleri sabit olarak verilir. Bu şartın inorganik ekstraksiyon işlemlerinde genel olarak doğru olduğu bilinmesine rağmen her zaman doğru değildir. Örneğin su ve kloroforma uygun miktarda asetik asit ilave edilmesi iki sıvı fazın birbiri içindeki çözünürlüğünü tam karışma noktasına kadar artırır. Başka bir örnek olarak yüksek derişimdeki HCl önemli miktarda eter ve suyun birbiri içerisindeki çözünürlüklerini artırır.

Dağılma Kuralı yalnızca saf çözücülerde geçerlidir. Pratikte çözücüler birbirleri içinde doymuş halde bulunurlar (organik faz içinde suyun bir miktar çözünmesi gibi). Bundan başka A maddesi iki çözücü içinde solvatize olur. Çözücülerin birbiri içindeki çözünürlükleri küçük ise, ($< \%1$), ve sistemin aktiflik katsayıları sabit olduğunda (1.5) eşitliği geçerlidir. Eğer çözünen madde kuvvetli olarak solvatize oluyorsa ya da yüksek derişimde ise (mol oranı $> 0,1$), yada sulu fazın iyonik şiddeti büyük ise

(>0,1M) ideallikten sapmalar düzeltilmelidir.

$$K_{D,A}^0 = \frac{\gamma_{A_{org}} [A]_{org}}{\gamma_{A_{sulu}} [A]_{sulu}} = \frac{\gamma_{A_{org}}}{\gamma_{A_{sulu}}} \cdot K_{D,A} \quad (1.9)$$

Sulu elektrolitler için aktiflik katsayıları çözeltinin iyonik şiddetiyle değişir. Deney ortamına iyonik şiddeti sabit tutmak için bir inert tuz koyarak sulu fazın iyonik şiddeti sabit tutulur. Bu gibi şartlar altında aktivite katsayısı oranının sabit olduğu varsayılır. Böylece dağılma sabiti K_D 'ye eşit olur. (Raydberg ve ark. ,1992)

1.2.1.2.1 Dağılma Oranı

Fazlarda bulunan bileşenler ve fazlar arasında dağılan türler arasındaki kimyasal etkileşmeler, dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebileceğinden bu kimyasal etkileşmeler önemlidir. Analizciler olarak fazlar arasında ilgili bileşenin bütün ya da stokiyometrik dağılımıyla ilgilendiğimizden ekstraksiyonu anlayabilmek için daha pratik bir nicelik olan dağılma oranını (D) tarif etmek gereklidir. Bu her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir orandır (George ve Henry 1957).

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki toplam konsantrasyon}}{\text{Sulu fazdaki toplam konsantrasyon}} \quad (1.10)$$

D değeri, Z maddesinin birbiriyle karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonlarının oranına eşittir. Z maddesi her iki fazda da aynıysa D değeri K_D değerine eşittir. Buna göre dağılma oranı;

$$D = c_{(org)} / c_{(sulu)} = K_d$$

olur. Ancak, söz konusu madde fazlardan birinde iyonlaşır, D sabiti, K_d sabitinden çok farklı olur. Örneğin, Z maddesi HA şeklinde gösterilen bir karboksilli asitse, sulu ortamdaki asitin analitik konsantrasyonu;

$$c_{(aq)} = [HA_{(aq)}] + [A^{-}_{(aq)}] \quad (1.11)$$

dır. Buna karşılık asit, polar olmayan (suyla karışmayan) çözücünde hiç iyonlaşmaz ve denge analitik konsantrasyonu;

$$c_{(org)} = [HA_{(org)}] \quad (1.12)$$

olur. Son iki eşitlik [(1.11) ve (1.12)], dağılma oranı eşitliğinde (1.10) yerine konursa;

$$D = [HA_{(org)}] / [HA_{(aq)} + [A^-]_{(aq)}] \quad (1.13)$$

olur. HA'nın D değerini, K_a değerine bağlamak için, A^- 'nin eşiti, son eşitlikte yerine konur.

Bunun için HA'nın denge sabitinden;



$$[H^+_{(aq)}] [A^-_{(aq)}] / [HA_{(aq)}] = K_a$$

$$[A^-_{(aq)}] = K_a [HA_{(aq)}] / [H^+_{(aq)}]$$

bulunur. Bu değer eşitlik (1.13) de yerine konursa;

$$D = [HA_{(org)}] / [HA_{(aq)} + [HA_{(aq)} K_a / [H^+_{(aq)}]] \quad (1.14)$$

elde edilir. Bilindiği gibi K_a asitlik sabitidir. Eşitlik $[HA_{(aq)}]$ ile faktörlenecek olursa;

$$D = [HA_{(org)}] / [HA_{(aq)}] \cdot 1 / [1 + K_a / [H^+_{(aq)}]] \quad (1.15)$$

bulunur. Bu eşitlikte $HA_{(org)} / HA_{(aq)}$ yerine eşiti olan K_d yazılırsa, (1.15) Eşitliği;

$$D = K_d / [1 + K_a / [H^+_{(aq)}]] = K_d [H^+_{(aq)}] / K_a + [H^+_{(aq)}] \quad (1.16)$$

olur. Bu sonuncu eşitlik, HA asidinin sulu çözeltiden polar olmayan bir çözücüye

alınmasında, sulu çözeltinin hidrojen iyonu konsantrasyonunun çok önemli olduğunu gösterir. Başka bir deyişle D, ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağımlıdır.

Sulu faz ve organik faz içinde aynı tür değişik formlarda bulunuyorsa, her bir fazda bu türü içeren türlerin derişimlerinin toplamalarının oranı olarak dağılma oranı verilir. Dağılma sabiti ve dağılma oranı arasındaki fark önemlidir. K_D tek bir türün dağılımıdır ve bir sabittir; oysa D her bir fazdaki türlerin toplamını içeren bir orandır ve sabit değildir (Raydberg ve ark. 1992).

Dağılan türlerin tüm önemli etkileşmeleri biliniyorsa deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak D'nin ifadesi elde edilebilir (George ve Henry 1957).

1.2.3. Yüzde Ekstraksiyon

Ekstraksiyonlarda pratik değer olarak yüzde ekstraksiyon kullanılır. Bu nicelikle dağılma oranı arasında şöyle ilişki kurulur;

$$\% E = 100D / (D + (V_s / V_o)) \quad (1.17)$$

V_o ve V_s sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Hacimler eşit olduğu zaman payda $D + 1$ e sadeleştirilir. Analitiksel verileri veren yüzde ekstraksiyon teriminin ekstraksiyon için daha anlamlı olduğu görülebilir. Ekstraksiyon verimi % 100'e yaklaştığı zaman dağılma oranı sonsuza yaklaşır. % 99 ve %100 aralığında değişen ekstraksiyon verimi, dağılma oranının %99 dan sonsuza değişmesi anlamına gelir. Bu gibi geniş aralıkta değişen dağılma oranlarının gözlenmesi, yani ekstraksiyonun yaklaşık olarak tam olacağı ifadesi, yanlıştır (George ve Henry 1957).

1.2.4. Metal İyonunun Kompleksleşmesi

1.2.4.1. Kararlılık Sabitleri

Sulu fazda metal iyonunun kompleksleşmesi çözücü ekstraksiyonunun temelini oluşturur. Herhangi bir metal sistemi için metal iyonunun kompleksleşme derecesi, kararlılık sabiti olarak tanımlanır. Bir çok ligand metal iyonuna 1:1, 1:2 ya da 1:4 gibi metal/ligand oranlarında bağlanır. Bazı sistemlerde polinükleer kompleksler 2:1, 2:2,

2:3 gibi metal/ligand oranlarında oluşabilir. Mononükleer bir kompleksi ele alırsak, kompleksleşme reaksiyonları şöyle yazılabilir;



olarak gösterilir (Raydberg ve ark.1992).

1.2.5. Ekstraksiyon Prosesi

Ekstraksiyon prosesinde meydana gelen olaylar üç bakış açısından incelenebilir.

- a) Yüksüz kompleksin oluşması
- b) Ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı

a) Yüksüz Kompleksin Oluşması

Sulu fazdaki metalin ekstrakte edilebilir bir ürün oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonlarını içerir. Kompleks oluşumu koordinasyon ya da iyon asosasyonu şeklinde meydana gelebilir. Koordinasyon şöyle gösterilebilir;



Burada M^{n+} , n değerlikli bir metal iyonu ve L^- ise uygun bir şelatlaştırıcı ya da koordinasyon ayırıcının bir anyonudur



katyonla çiftleşen uygun bir anyondur (George ve Henry 1957).

b) Ekstrakte Edilebilir Kompleksin Dağılımı

Bu matematiksel üç aşamanın en basitidir. İki faz arasında ekstrakte edilebilir türlerin dağılımı, dağılma kuralına uyar (George ve Henry 1957).

1.2.6 Metal Komplekslerin Ekstraksiyonu

Metal iyonları (merkez atom), anyonik liganlar ile yüksüz kompleksler oluştururlar ve bu şekilde ekstrakte olurlar. Metal kompleksinin oluşması için temel denklemler şöyledir;



$$K_1 = [MA^{Z-1}] / [M^{Z+}] \cdot [A^-] \quad (1.28)$$



$$K_2 = [MA_2^{Z-2}] / [MA^{Z-1}] \cdot [A^-] \quad (1.30)$$



$$K_z = [MA_z] / [MA_{z-1}^+] \cdot [A^-] \quad (1.32)$$



$$K_N = [MA^{Z-N}_N] / [MA^{Z-N-1}_{N-1}] \cdot [A^-] \quad (1.34)$$

K_N herhangi bir basamağa ait kompleks oluşum sabitidir. MA_z nötral bir komplekstir, oysa MA_N^{z-N} negatif yüklü bir komplekstir. Burada N ligand atomuna bağlı merkez atomunun maksimum koordinasyon sayısıdır. Kompleks oluşumu, koordinasyon sayısına kadar sürebilir. Çözücü ekstraksiyonunda basit kural, her zaman kompleksteki metal iyonu negatif yüklü ligandlarla, nötral elektron çifti veren moleküllerle (elektron verme özelliğine sahip organik çözücüler) yada suyla koordine olarak doyurulur.

Basamak oluşum sabiti yerine daha genel olarak toplam oluşum sabiti de (β_n)

kullanılabilir.



$$\beta_n = [MA_n] / [M] \cdot [A]^n \quad (1.36)$$

Üstteki eşitliklerde β_n arasında;

$$\beta_n = \prod K_n \quad (1.37)$$

bağıntısı vardır (George ve Henry 1957).

1.2.6.1 Ekstrakte Edilebilir Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen metal kompleksleri şu şekilde sınıflandırılabilir (Raydberg ve ark.1992) ;

1.2.6.1.1. MX_n Tipi Kompleksler: Solvatize olmayan, organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen inorganik bileşiklerin küçük bir grubunu içerir.

1.2.6.1.2. MA_z Tipi Kompleksler: Metal iyonu ve lipofilik organik asit arasında oluşan nötral komplekslerdir. Bu sınıf metal organik şelat bileşiklerinin büyük bir kısmını içerir.

1.2.6.1.3. ML_zB_b Tipi Kompleksler: Metal iyonu ve ligandlar arasında oluşan koordinasyon olarak doymamış kompleksler, lipofilik donör gruplar içeren yüksüz organik bileşiklerle bu tip kompleksler oluşturur.

1.2.6.1.4. İyon Çifti Kompleksleri : Bir anyonik komplekse bağlı metal iyonu (ML^{z-n}) ve daha büyük organik katyon (genellikle tek yüklü, RNH^+)' dan oluşan iyon çiftleri $(RNH)_{n-z}ML_n$ olarak ekstrakte edilir.

1.2.6.1.5. Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler

Tek değerlikli metaller, büyük organik tek değerlikli anyonlarla ve tek

değerlikli anorganik anyonlar da büyük organik katyonlarla ekstrakte edilebilir kompleksler oluşturur. Alkali metal iyonlarının tetrafenilbor ya da taç eterlerle kompleksleri bu tip komplekslere örnek verilebilir. Bu grupların hacimsel olarak büyük kısmını organik gruplar aldığı için kompleksler oldukça lipofiliktir (Raydberg ve ark.1992).

1.2.6.1.5.1. MX_n Kompleksler

Yüksüz bir türün oluşumu genellikle düşük dielektrik sabitine sahip olan organik çözücüler için bir istektir. Bu gibi türler fiziksel bağlardan çok kimyasal bağlar içeren metal kompleksleridir. Bu kategoride ekstraksiyonda oldukça faydalı olduğu ispatlanan çok sayıda yüksüz metal şelatları vardır (George ve Henry 1957). Kararlı inorganik bileşiklerin bir kısmı 5 tane organik çözücü içine (hegzan, karbontetra klorür, kloroform, benzen ve nitrobenzen) sulu çözeltilerden ekstrakte edilebilir. Bu bileşiklerden birçoğu soygazlara ait elektronik konfigürasyonuna ve yüksek buhar basıncına sahiptir. Bu gruba halojenler ve RuO_4 , OsO_4 , $GeCl_4$, $AsCl_3$, $SbCl_3$ ve $HgCl_2$ gibi moleküler bileşikler girer. Bu metaller bir organik ekstraktanta gerek olmadan ekstrakte edilebilir (Raydberg ve ark.1992).

1.2.6.1.5.2. MA_z Tipi Kompleksler

Bu tip kompleksler bir metal katyonu ve organik bir asidin anyonu arasındaki reaksiyonla oluşur. Hidrokarbon matrikse bağlı O, N ya da S gibi iki atoma bağlanmış metal iyonlarına koordine olan anyonlar bir halka oluştururlar. En basitleri β -diketon olan asetilaseton bir metal atomuna iki şekilde koordine olabilir; ya yüksüz bir keto formunda ya da dissosiyeye olmuş enol formundadır. Yüksüz metal kompleksinin oluşumu için yük nötralizasyonu gerekli olmasına rağmen şelatlaşma metal komplekslerine ekstra bir kararlılık sağlar (George ve Henry 1957).

Yalnızca ekstrakte edilebilir tür olarak MA_z farzedilirse;



$$K_{DC} = [MA_Z]_{org} / [MA_Z]_{sulu} \quad (1.39)$$

K_{DC} yüksüz kompleksler için dağılma sabitidir. D_M metalin dağılma oranı;



$$K_{DC} = [MA_Z]_{org} / [MA_Z]_{sulu} \quad (1.39)$$

Bu tip kompleksler iki tür olabilir;

1) MA_Z tipi komplekslerde metal iyonu koordine olarak A^- ile doyurulmuştur. Örnek olarak $Cu(II)$ 'in asetilaseton ve tiyonitrifloroaseton ile olan kompleksleri verilebilir.

2) $MA_Z(HA)_b(H_2O)_w$ şeklinde gösterilen nötral MA_Z kompleksi koordinasyon olarak doymamışsa; HA yada su molekülleriyle doyabilir. Bu tip komplekslere asetilaseton ile $Pm(III)$ 'ün kompleksleri verilebilir (Raydberg ve ark.1992).



Bir uçtan daha fazla uçtan metal iyonuna bağlanabilen ligandlar şelat bileşikleri oluşturur. Eğer bir ligand iki uçtan bağlanırsa iki dişli (bidentat), üç uçtan bağlanırsa (tridentat) gibi isimlendirilir. Örneğin etilen diamin iki azot atomundan $H_2N-C_2H_4-NH_2$ bağlandığı için iki dişli, etilen diamin tetra asetikasit altı ucundan bağlanabildiği için 6 dişli bir ligandır.

Şelat kompleksleri diğer komplekslerden çok daha kuvvetlidir. Şelat kompleksleri birçok çözücü ekstraksiyonu sistemlerinde çok faydalıdır. Çok sık olarak şelatlaştırıcı ligandlar organik maddelerdir ve organik fazda çözünebilirler. Bir metal iyonu üç tane iki dişli ligand ile oktahedral kompleks oluşturduğu zaman metal iyonunun etrafını organik yapı sarar ve bu da organik çözücü içinde çözünürlüğü artırır ve böylece sulu fazdan organik faz içine ekstrakte olabilir.

1.2.6.1.5.3. ML_zB_b Tipi Kompleksler

Bu sınıftaki kompleksler bir ya da birkaç yüksüz organofilik lipofilik moleküller içeren metal ligand kompleksleridir. B ligandı M'nin ekstraksiyonunu artırmak için ilave edilir. B'nin ML_z kompleksinin etrafını saran su molekülleriyle yer değiştirmesi için kuvvetli donör özelliklere sahip olması gerekir. Bu şekilde nötral ve koordinasyon olarak doymuş bileşik ML_zB_b oluşur (Raydberg ve ark.1992). Çok sayıda donör bileşikler kullanılmasına rağmen pratikte fosforil bileşikleri kullanılır. Bu tip komplekslerin oluşum tepkimesi şöyledir;

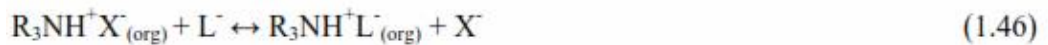


Ekstrakte edilmiş türler iyonların asosyasyonu ile oluştuğundan iyon asosyasyon ekstraksiyon sistemleri olarak tanımlanabilir. Bu genel kategoride üç tip sistemi tartışmak mümkündür. Metal, hacimli bir organik grup içeren büyük bir iyonla birleşebilir. Örneğin Cu(I) iyonları kloroform içine ekstrakte olabilen bileşik oluşturmak için bir nitrat ya da perklorat anyonuyla birleşen büyük bir tek değerli katyon oluşturmak için 2,9 dimetilfenantrolin (neokuprin) ile reaksiyona girer. Ayrıca çinko $ZnCl_4^{-}$ olarak ksilen içinde iki tribenzilamonyum iyonu ile birleşerek yüksüz çözünen türler oluşturur (Raydberg ve ark.1992).

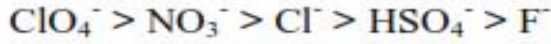
Aminler hidrojen iyonu ile kompleksler oluştururlar. NH_3 suda çözüldüğü zaman NH_4^{+} iyonunun oluşumu iyi bilinen bir durumdur. RN olarak gösterilen organik aminlerde benzer davranış gösterirler; suda RNH^{+} organofilik katyonu oluştururlar (Beheir ve ark.1996).



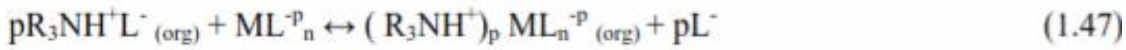
X^{-} anyondur. İyon çiftleri hidrofobiktir ve organik çözücüde yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Sudaki çözünürlüğü azdır fakat sulu fazdaki diğer iyonlara karşı X^{-} anyonunu değiştirebilirler.



Bu reaksiyonun denge sabiti şu sırada azalır;

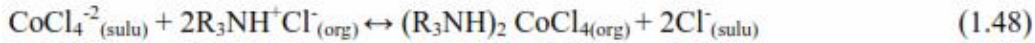


Tersiyer ve kuaterner aminler, RN₃oda sıcaklığında viskoz sıvılardır ve polar olmayan çözücülerde tamamen çözünürler fakat suda çözünmezler. Organik çözücülerde RNH⁺X⁻ iyon çiftinin çözünürlüğü zincir uzunluğuna ve X⁻'ye bağlıdır.



Bu bir anyon değişim reaksiyonudur. Genellikle kullanılan organik amin tuzları sıvı anyon değiştiriciler olarak bilinir. Bu reaksiyon ya ara yüzeyde ya da çözülmüş RNH⁺L⁻ ile sulu faz içinde gerçekleşir.

Co²⁺ in ekstraksiyonu için;



Negatif yüklenmiş metal kompleksleri sıvı anyon değiştiriciler tarafından metalin ve kompleksleştirici ligandın yapısı ne olursa olsun ekstrakte edilebilirler. Genellikle aminler metal komplekslerini şu sırada ekstrakte edebilir:

Tersiyer > Sekonder > Primer

Sonuç olarak sıvı anyon değiştiriciler bu özellikleri ile endüstride oldukça fazla uygulama alanı bulmuştur (Raydberg ve ark.1992).

1.2.6.1.5.4. Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler

Tek değerlikli metaller, büyük organik tek değerlikli anyonlarla, tek değerlikli inorganik anyonlar ise büyük organik katyonlarla ekstrakte edilebilir kompleksler oluşturur. Alkali metal iyonlarının tetrafenilbor ya da krown eterle kompleksleri bu tip komplekslere örnek verilebilir. Bu grupların hacimsel olarak büyük kısmını organik

gruplar aldığı için kompleksler oldukça lipofiliktir (Raydberg ve ark.1992).

1.2.6.1.6. Ekstrakte Edilen Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Sulu fazdan organik faza ekstrakte edilen türlerin yaklaşık stokiyometrisini belirlemek için kullanılan yöntemler Job yöntemi (devamlı değişmeler yöntemi), eğim oranları yöntemi ve grafiksel yöntemdir.

1.2.6.1.6.1. Job Yöntemi

M ve L'den meydana gelen kompleks için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunabilirse böyle bir komplekste M ve L' nin oranları bulunabilir. Yöntem Job tarafından geliştirildiğinden çoğu kez Job yöntemi adını alır. Bunun için M ve L' den meydana gelen maddenin bir spektrumu alınır ve bu spektrumun en şiddetli absorpsiyonunun dalga boyu tespit edilir. Cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. M ve L nin aynı derişimde birer çözeltisi hazırlanır. Her bir karışımındaki M ve L türlerinin toplam hacmi ve toplam mol sayısı sabit fakat mol sayıları oranı sistematik olarak değişecek şekilde (örneğin M/L oranları 1:9, 8:2, 7:3 gibi oranlarda) çözeltiler hazırlanır. Her bir çözeltinin absorbansı seçilen dalga boyunda okunur. Ligand ve metalin mol oranlarına karşı çözeltilerin okunan absorbansları grafiğe geçirilir. Grafiğin maximumundaki M/L oranı kompleksin stokiyometrisini verir (Pazos ve ark.1991). Ligand ve metal iyonu arasında M_mL_a yapısında ekstrakte edilebilir bir kompleks oluştuğu zaman iki türün mol oranı m/a' ya eşit olduğu noktada maksimum ekstraksiyon olur. Eğer organik faza ekstrakte edilen kompleks UV görünür bölgede absorbans veriyorsa bu değerinde maksimum absorbans değeri okunur. Benzer olarak MA_nB_b türünde bir kompleks oluştuğu zaman A ve B türlerinin mol oranları n/b ye eşit olduğu zaman ekstraksiyonda bir maksimum gözlenir (Gündüz, 1990).

1.2.6.1.6.2. Eğim Oranları Yöntemi

Eğim oranı yöntemi, oluşan kompleks zayıf ve tek bir ürün oluştuğu zaman uygulanır. Job yönteminde olduğu gibi M_mL_a kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu tespit edilir. L/M oranı çok büyük olan çözeltiler hazırlanır böylece

$$C_M = m[M_mL_a] \quad (1.49)$$

kompleksleşme dengesinin tamamıyla sağa kayması sağlanır. Böylece $[M] \ll m[M_mL_a]$ olacağı için;

Beer kanununa göre;

$$A_1 = \varepsilon b [M_mL_a] = \varepsilon b C_M / m \quad (1.50)$$

olur. C_M ' e karşı A_1 grafiğe geçirildiği zaman doğrunun eğimi $\varepsilon b/m$ olur. Diğer taraftan M/L oranı çok büyük olan çözeltiler hazırlanır. Böylece $[L] \ll a[M_mL_a]$ olacağı için;

$$C_L = a[M_mL_a] \quad (1.51)$$

olur. Beer kanununa göre;

$$A_2 = \varepsilon b [M_mL_a] = \varepsilon b C_L / a \quad (1.52)$$

olur. C_L 'ye karşı A_2 'nin grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi $\varepsilon b/a$ olur. Çizilen iki doğrunun eğimlerinin oranı M ve L arasındaki oranı verir (Pazos ve ark.1991; Skoog ve ark. 1994).

$$\varepsilon b/m / \varepsilon b/a = a / m \quad (1.53)$$

Yukarıda anlatılan eğim oranları yöntemi ekstrakte edilen komplekslere de uygulanabilir.

Organik faza ekstrakte edilen türler UV-Görünür bölgede absorbands veriyorsa maksimum absorbandsın okunduğu dalga boyunda çalışılabilir (Gündüz, 1990). 2-merkaptobenzotiyazol ile kloroform içine $Cu(II)$ 'nin hızlı ve seçimli ekstraksiyonu için bir yöntem geliştirilmiş ve ekstrakte edilen türlerin stokiyometrisi eğim oranları yöntemini kullanarak $Cu(HMBT)_2$ olarak bulunmuştur (Rajadhyaksha ve Turel 1985).

1.2.6.1.6.3. Grafiksel Yöntem

Dağılıma denklemi $y = a_0 + a_1x$ şeklinde ifade edilebiliyorsa y 'ye karşı x grafiğinin eğimi a_1 ve kesim noktası a_0 'dır. Örneğin HA ligandı ile M^{n+} metalinin ekstraksiyonunda dağılıma denklemi şöyle verilir.

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log [HA]_{org} + npH \quad (1.54)$$

$[HA]_{org}$ sabit tutulup pH 'a karşı $\log D_M$ grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi n ve kesim noktası $\log K_{ex} + n \log [HA]_{org}$ olur. Alternatif olarak sabit pH 'da $\log [HA]_{org}$ ya karşı $\log D_M$ grafiğe geçirildiği zaman grafiğin kesim noktası $\log K_{ex} + n pH$ ve eğimi yine n olur. (Raydberg ve ark.1992).

1.2.6.1.7. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitiksel Ve Diğer Uygulamaları

1.2.6.1.7.1. Ayırma

Bir fazdan diğerine kütle transferi için birçok ayırma yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemler içinde tek bir adımda kantitatif bir ayırma yapan yöntemler; çöktürme, buharlaştırma yada termal bozundurma ve çözücü ekstraksiyonu yöntemleridir (Latinen,1960). Tayin edilmek istenen madde, analitiksel yönetime girişim yapan örnekteki bileşenlerden çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile ayrılabilir. Bu gibi girişim analit ve örnek bileşenleri arasındaki etkileşmelerden analitiksel sinyalin azalmasına neden olabilir. Bu gibi durumlarda girişim yapan makro bileşenler içeren ortamdan küçük derişimlerde olan madde uygun yöntemle ekstrakte edilir (örneğin, spektrofotometrik tayin için). Çözücü ekstraksiyonu kimyasal ayırma yöntemleri arasında en seçimli yöntemlerden birisidir. Kimyasal analizlere bir ön adım olarak ayırma sağlar (Raydberg ve ark.1992). Eğer çözücü ekstraksiyonu kullanarak bir adımda seçici ve kantitatif bir ayırma yapmak mümkün değilse, ilk faz ikinci fazla tekrar tekrar muamele edilebilir. X^0 g çözünen madde içeren V hacmindeki bir sulu çözelti v ml lik ikinci bir çözücü ile n kere ekstrakte edilirse, sulu fazda kalan çözünenin miktarı X_n şöyle hesaplanır (Jeffery ve ark. 1991).

$$X_n = X_0 \left(\frac{V}{Dv + V} \right)^n \quad (1.55)$$

Burada D, sulu ve organik faz arasında x çözüneninin dağılma oranıdır.

Ticari bir ayıraç olan Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimetil pentil) fosforik asit) ile kloroform içine Co(II) nin kantitatif ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstrakte edilen Co(II) nitrik asit ile sıyrılıp nitroso R-tuzu ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu önerilen yöntem ile demir, kobalt ve nikel içeren farklı oranlardaki karışımlar ayrılabilir (Gandhi ve ark.1993). Cyanex 302 ile Mn(II) nin toluen içine çözücü ekstraksiyonu için yeni bir yöntem geliştirilmiştir (Argekar ve Shetly 1997).

1.2.6.1.7.2. Ön Deriştirme

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirebilmek için birçok ön deriştirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, katı yüzey üzerinde adsorpsiyon, iyon değişimi, flotasyon gibi yöntemler örnek olarak verilebilir.

Çözücü ekstraksiyonunda büyük dağılma oranları, tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerdeki maddelerin analitiksel tayinine izin verir. Çok sık olarak kimyasal analizlerde ayırma ve ön deriştirme gereklidir ve çözücü ekstraksiyonunun avantajı aynı adımda ikisini de sağlamasıdır (Raydberg ve ark.1992). Uygun bir ekstraktant seçimi derişimin birkaç kat artmasını sağlar. Diğer yandan orijinal örnekteki, analitiksel yöntemle tayin edilebileceği zaman bile hassasiyette büyük bir artış elde edilebilir, çözücü ekstraksiyonu vasıtasıyla yapılan ön deriştirme ile daha az miktarlarda örnek kullanımı ve yöntemin basitleşmesi sağlanır, analizlerin doğruluğu artırılır (Raydberg ve ark.1992).

Çoğu çevresel ortamda ve doğal su örneklerinde varolan ağır metallerin derişimi spektrofotometrik tekniklerin tayin sınırlarının altında kaldığından, bunların girişim yapan diğer elementlerden ayrılması ve deriştirilmesi gereklidir (Apak 1998). Bu amaçla çözücü ekstraksiyonu en çok kullanılan tekniklerden birisidir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ziyadanoğulları ve Sözcän (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, New [N,N'-bis-(salicylaldehydene)-1,2-bis-(m-aminophenoxy)ethane] (MAS) ligandı kullanılarak Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının yanında Cu(II)'ın seçici ekstraksiyonu hedeflenmiş, elde edilen optimum koşullarda bu iyonların bulunduğu ortamda Cu(II)'ın seçici ekstraksiyonunun yapıldığı belirlenmiştir.

Dolak ve Ziyadanoğulları (2011) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) ligandı kullanılarak elde edilen optimum koşullarda Ce(III) ve La(III) iyonlarının yanında Th(IV)'ün seçici ekstraksiyonu ve önderiştirme işlemlerinin yapıldığı tespit edilmiştir.

Cui ve ark.(2007) tarafından yapılan bir çalışmada, amin bağılı silikajel fazının p-dimetilaminobenzaldehit (p-DMAB) ile kimyasal immobilizasyon tekniğine dayanarak modifiye edilmesi sonucu SG-p-DMAB ürününü sentezi sağlanmıştır. Ürün Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)'nin ICP-OES ile tayininden önce katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Bu metal iyonlarının ekstraksiyonunda ürünün davranışını anlamak için batch ve kolon işlemleri uygulanmıştır. Batch tekniği için Cr(III) ve Ni(II)'nin ekstraksiyonunda optimum pH aralığı ≥ 3 , Cu(II), Pb(II) ve Zn(II)'nin ekstraksiyonunda ≥ 4 ve tüm metal iyonlarının zenginleştirme tayininde pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Tüm metal iyonları 2 mL 0.5 M HCl ile elüe edilebilmiştir. Bu metaller için adsorpsiyon kapasitesi 0.4-1.15 mmol/g aralığında bulunmuştur. Bu metodun Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) için gözlenebilme sınırı sırası ile 1.1, 0.69, 0.99, 1.1 ve 6.5 $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir.

Zhu ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, ilk olarak silikajeli aminopropiltrimetoksisilan ile modifiye ederek aminopropilsilikajel (APSG) elde sağlanmıştır. APSG daha sonra curcumin ile curcumin bağılı silikajel (curcumin-APSG) ürününü vermek üzere reaksiyona sokulmuştur. Bu yeni bağılı silikajel ile biyolojik ve doğal su örneklerindeki Cu(II), Fe(III) ve Zn(II)'un ayırma, zenginleştirme yapıldığı tespit edilmiştir.

Dreisinger ve Copper (1984) tarafından yapılan çalışmada, kobalt ve nikelin ayrılması, 2-etilhegzilfosforik asit mono 2-etilhegzil ester ekstraktantı ile çalışılmış ve kobalt / nikel ayırma faktörü üzerine pH, kobaltın organik faza yüklenme sıcaklığı, ekstraktant derişiminin etkisi belirlenmiştir. Ayrıca metal ekstraktant türlerinin yapısı Co ve Ni için sıcaklıkla etkilenmediği ancak pH ve ekstraktant derişiminin ayırma faktörünü etkilediği görülmüştür.

Komosawa ve ark (1983) tarafından yapılan bir çalışmada, Di-(2-etilhegzil)fosforik asit ve 2-etilhegzilfosforikasit mono 2-etilhegzilester kullanarak sulu çözeltilerden nikel ve kobaltın ekstraksiyonunda yalnızca tek çekirdekli metal komplekslerinin ekstrakte edildiği ideal şartlar için denge açıklamaları yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir.

Katsuta ve Suzuki (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, 8-hidroksikinolin ile Fe(III)'ün ekstraksiyon üzerine halofenollerin etkisi incelenmiş ve fenollerin Fe(III) ekstraksiyonunu önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur. Fenollerin bu etkisi Cu(II) den Fe(III)'ün ekstraksiyonla ayrılmasını sağlar ve ekstraksiyonun seçimliliğini artırır, Cu(II)den Fe(III)'ün ekstraksiyonla ayrılması tek başına 8-quinolinol ile mümkün değilken, fenollerin varlığında gerçekleşmekte ve pH 1,28 de Fe(III) % 91,5 ekstrakte edilirken, Cu %4,3 ekstrakte edildiği tespit edilmiştir.

Abe ve ark (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, Tiyofen ya da fenol grupları içeren iki yeni makrosiklik schiff bazı kullanarak bivalent geçiş metallerinin çözücü ekstraksiyonu üzerine ligant atomlarının etkisi çalışılmış, makrosiklik yapıdaki fenol grupları geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda büyük bir artışa yol açmıştır. Tetra fenil bor anyonu ile Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri iyon çifti olarak çözücü içine ekstrakte edilmiştir. Önerilen yöntem, pH 5 te bakır metalinin ekstraksiyonla diğer metallerden ayrılmasına izin verildiği tespit edilmiştir.

Shetkar ve ark (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, Trifenilfosfin sülfid ile bromlu ortamdan altının çözücü ekstraksiyonu ile Cu(II), Pb(II), Pt(II) ve Pt(IV) den ayrılması için bir yöntem belirlenmiştir.

Sandbihigraha ve Bhaskara (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, Kerosen ile seyreltilmiş LIX 87 QN, amonyum karbonat çözeltilerden bakır ve nikeli birlikte ekstrakte etmek için kullanılmış ve ekstraksiyon üzerine pH ve derişim etkisi incelenmiştir.

Mahlman ve ark (1954) tarafından yapılan bir çalışmada, Dioktil amin ve tribenzil amin ekstraktantı kullanarak kobalt ve çinkonun çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile diğer metallere kantitatif olarak ayrılması için hızlı ve basit bir yöntem geliştirilmiştir.

Logeat ve ark (1982) tarafından yapılan bir çalışmada, Klor içeren sulu çözeltilerde triizooktilamin kullanarak Cu(II) yanında Co(II)'in seçici olarak ekstraksiyonla ayrılması incelenmiştir.

Wassink ve ark (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, kobalt ve nikel çözeltilerinden çinko ve kadmiyumu çözücü ekstraksiyonu ile ayırabilmek için Aliquat 336' nın klorür (R_4NCl) yada tiyosiyanat (R_4NSCN) formları ile çalışmalar yapılmıştır.

Owusu G., (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, di-2-etilhegzil fosforik asit (DEHPA) ve tri-n-butil fosfat (TBP) ekstraktantları ile çinko kadmiyum ve kobalt sülfatları içeren karışık elektrolit çözeltilerden çözücü ekstraksiyonu işlemi yapılmış ve yüksek ayırma faktörleri belirlenmiştir.

Devi ve ark (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, sülfat çözeltilerinden Cyanex 272' nin sodyum tuzu kullanılarak çinko ve manganın ekstraksiyonunda denge analizleri incelenerek komplekslerin yapısı belirlenmiş ve değişik tuzların etkisi ($NaCl$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaSCN$) incelenmiştir. Bu yöntemle Zn(II) ve Mn(II)'in birbirlerinden ayrılmaları incelenmiş ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır.

Ogwuegbu ve Oforika (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, 1-fenil-3-metil-4-(p-nitrobenzoil)-5-pirazolon kullanarak değişik pH'larda sulu çözeltilerden Fe(III),

Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin ekstraksiyonla ayrılması çalışılmış, ekstraksiyon mekanizması ve ekstrakte edilmiş türlerin kompozisyonu belirlenmiştir. Fe(III) den Cu(II)'nin ayrılması 1.10^{-2} M oksalat iyonunun varlığında yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir.

Senapati ve ark (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, demir, kobalt, mangan, çinko ve bakır içeren asidik nikel çözeltilerinden saf nikel çözeltisi elde etmek için çözücü ekstraksiyonu ve çöktürme tekniği kullanılmıştır. Demir kısmen nötral çözeltiden Cyanex 272 ile ekstrakte edilmiş, daha sonra diğer metal iyonları da aynı ligantla ekstrakte edildikten sonra asit çözeltisi ile elue edilmiştir.

Tanaka (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, aktif bileşeni 5-nonil salisilaldoksim olan Acargo P-5100 içeren ksilen çözeltileri kullanarak nitrik asit ve hidroklorik asit çözeltileri arasında Cu(II)'in denge dağılım oranları incelenmiş ve Oluşan kompleksin yapısı CuL_2 olduğu tespit edilmiştir.

Kazaharu ve ark (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, LIX-860'ın aktif bileşeni 5-dodesilsalisilaldoksim ile Cu (II)'nin çözücü ekstraksiyonu için denge dağılımları incelenmiştir. Bakır(II) organik faz içine CuL_2 şeklinde ekstrakte edildiği belirlenmiştir.

Richmond ve ark (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, iki izotermik hidroksi oksim ile misel ortamında Cu(II)'in kompleksleşmesi ve ekstraksiyon özellikleri incelenmiş, CuL türünde kompleksler oluştuğu tespit edilmiştir.

Saito ve ark (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, 2-(3,6,10,13-tetradek-1-okso) hegzanoik asit ile 0,1 M iyonik şiddette $25^{\circ}C$ da Cu(II) ve Ag(I)'ün ekstraksiyonu yapılmış, ekstrakte edilen komplekslerin yapısı incelenmiş ve oluşan komplekslerin $CuL_2[HL]$ ve $AgL(HL)$ yapısında olduğu belirlenmiştir.

Baba ve Inoue (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, 2-butiltiyadekanoik asit ve 2-bromododekanoik asit ile Cu(II)'nin ekstraksiyon dengesi çözücü olarak hegzan

kullanılarak çalışılmıştır. Oluşan komplekslerin yapısı CuR_2HR ve $(CuR_2HR)_2$ olduğu bulunmuştur. Tek çekirdekli türler yüksek asitlik sabitine sahip karboksilli asit ile elde edilmesine rağmen iki çekirdekli türler asitlik sabiti küçük olan karboksilli asitlerle elde edilmektedir.

El-Naggar ve ark (1992) tarafından yapılan bir çalışmada, diizobutil keton, dibutil eter, diizobutil karbonil ve tributil fosfat gibi farklı sinerjistik bazların varlığında asetat ortamından Co(II)'nin asetil aseton ile kloroform içine ekstraksiyonu bu tip komplekslerin oluşumu ile gerçekleşmektedir.

Zhou ve Pesic (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, piridine dayalı şelatlaştırıcı ekstraktant olan 2,6 bis[n-nonil pirazol -3-yl] piridin (BNPP) ile Ni(II) ve Co(II)'in çözücü ekstraksiyonları üzerine dinonil naftalin sülfonik asitin etkisi incelenmiştir.

Sarangi ve ark (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, Cyanex 272 nin sodyum tuzunu kullanarak kobalt ve nikelin çözücü ekstraksiyonunda tri- n-butil fosfat (TBP) bileşiğinin etkisi araştırılmıştır.

Rane ve Nepali (1985) tarafından yapılan çalışmada, 8-merkaptokinolin ile Co(II) nin ekstraksiyonu üzerine piridinin etkisi incelenmiş ve denge dağılımları ile ekstraksiyon yüzdesinin değişimi incelenmiştir.

Preston ve Du Perez (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, versatik 10 asit çözeltileri ile bazı divalent metallerin (Ni, Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) ekstraksiyonunda piridin karboksilat esterlerinin etkisi incelenmiştir.

Kihara ve ark (1989) tarafından yapılan bir çalışmada, 1-(2-klorofenil)-3-metil-4-aroil-5-pirazolon bileşiği ile Zn(II)'un ekstraksiyonunda trioktil fosfin oksitin sinerjistik etkisi araştırılmış ve ekstraksiyon dengesi incelenmiştir.

Nambia ve ark (1996) tarafından yapılan bir çalışmada, Tris-2-etilhegzil fosfat

ile çinko ve bakır salisilatların ekstraksiyonunda oluşan türlerin stokiyometrisinin $Zn(Hsal)_2T2EHP$ ve $Cu(Hsal)_2T2EHP$ olduğu belirlenmiştir.

Kim Duag ve Noro (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ ve $Cd(II)$ iyonları 0,1 M sodyum nitrat çözeltilerinden benzoiltrifloroaseton ve 2-tiyoniltrifloroaseton ekstraktantları ile tetrabutilamonyum (TBA^+) iyonları varlığında ya da yokken kloroform içine ekstrakte edilmiştir. TBA^+ iyonları $Cu(II)$ hariç metal iyonlarının ekstraksiyonunu artırır. Bu iyon ilave edildiğinde nötral kompleks, MA_2 , MA_3^- , TBA^+ kompleksine dönüştüğü için ekstraksiyonda bir artış gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Inoue ve Tsunomachi (1984) tarafından yapılan bir çalışmada, 2-hidroksi-5-nonilasetofenonoksim (HR) ile sulu amonyum nitrat çözeltilerinden Cu ve Ni 'in ekstraksiyonla dağılma dengesi $30^{\circ}C$ da çalışılmıştır. Tek başına oksim varlığında MR_2 yapısında kompleksler oluşurken p-nonil fenol varlığında tek çekirdekli oksim bu bileşikle (SHR) bileşimini oluşturur.

Chadwick ve ark (1988) tarafından yapılan bir çalışmada, Tert-butylbenzo-15-crown-5(tBB15C5),tert-butilsiklohegzan-15-crown-5(tBC15C5) kullanarak Mn^{2+} 'ın ekstraksiyonunda organofolik katyon değiştirici olarak didodesilnaftalen sülfonik asit (HDDNS) kullanılmıştır.

Moyer ve ark (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, didosilnaftalen sülfonik asit ve tert butil-benzo-15-crown-5(TBB15C5)'ten oluşan sistemle yapılan diğer bir çalışmada nitrik asitli ortamdan $Mn(II)$ 'ın ekstraksiyonunun denge analizlerini yapabilmek için SXLSQA programı kullanılmıştır.

Honjo (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, Sudaki kadmiyum ve çinkonun eser miktarlarının ayrılması ve tayini için bu metaller tiyoniltrifloroaseton ve dibenzo-18-krown-6 ile organik faz içine ekstrakte edilmiş ve organik faz HCl ile geri ekstrakte edildikten sonra AAS ile tayin edilmiştir. Tek başına tiyoniltrifloroaseton ile Cd-Zn ayrılması yapılmazken crown eter varlığında kantitatif bir ayırma sağlandığı tespit

edilmiştir.

Karadjova ve ark (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, Su içindeki Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) katyonlarının 2-(2-benzoksiazolil)malonaldehit ve 2-(2-benzoksiazolil)siyanoasetaldehit ekstraktantı ile MIBK içine dağılımı incelenmiş ve çalışılan ligandın dissosiasyon ve dağılma sabitleri ve ayrıca ekstrakte edilen türlerin bileşimi değerlendirilmiştir. Sodyum ve amonyum molibdatlar içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn iyonlarının ön deriştirilmesine ve tayinine bu ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır.

Saran ve ark (1992) tarafından yapılan bir çalışmada, MIBK içine 5-(2-karbometoksi fenil)azo-8-kinolinol kullanarak ağır metallerin aynı anda ekstraksiyonu için basit ve hızlı yöntem geliştirilmiştir. Cu, Pb, Ni, Fe, Cr, Co ve Mo iyonlarının tayinine uygulanan bu yöntem sayesinde metaller 30 kat zenginleştirildiği tespit edilmiştir.

Ralph ve ark (1980) tarafından yapılan bir çalışmada, Deniz suyu örneklerindeki ng/L derişimlerdeki bakır, kadmiyum, nikel ve çinkonun ditizon ile kloroform içine ekstrakte edilmesi ve daha sonra nitrik asit ile önderiştirilmesi incelenmiş; Cu pH 2' de, Cd ve Zn pH 7,7' de ekstrakte edilmiş ve Nikel'i ekstrakte etmek için ise dimetilglioksim ekstraktant olarak kullanılmıştır.

Tao ve ark (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, İyon değişimi ve mikro ekstraksiyon işlemlerinin kombinasyonu ile göl sularından gümüş ve kadmiyumun ön deriştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Metaller anyon değiştirici reçine ile yüklenmiş bir mini kolondan geçirilmiş ve kolonda halojen kompleks anyonları olarak tutulan metaller 2 M HNO₃ ile sıyrılmış ve son olarak nitrik asit fazı 0,2 ml butil asetat ile ekstrakte edilip alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir.

Khalid ve ark (1996) tarafından yapılan bir çalışmada, 4-(4-klorofenol)-2-fenil-5-tiyazolasetik asit kullanarak kurşun ve kadmiyumun ardı ardına ayrılması ve deniz sularında, toprakta bu metallerin tayinine uygulanmıştır.

Marcelo ve ark (1996) tarafından yapılan bir çalışmada, flotasyonla yapılan ön deriştirmelere örnek olarak poliüretan köpükleri üzerine katı ekstraksiyonla yapılan çalışmalar verilebilir. Triton X-100 yüzey aktif maddesinin varlığında poliüretan köpükleri üzerinde katı ekstraksiyonla tutulan Co(II)'nin spektrofotometrik ayıraç olan 2-(2-benzotiyazolylazo)-p-crezol (BTAC) kullanarak spektrofotometrik tayin yöntemi anlatılmıştır. Co(II) ile BTAC yeşil renkte bir kompleks oluşturur. Poliüretan köpüğü tiyosiyanat ortamından Co(II) iyonunu ayırmak ve ön deriştirme amaçlı kullanılmıştır.

Braun ve Abbas (1980) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, poliüretan köpüğü üzerine tutturulan 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) sulardan eser miktarlardaki kobaltı ön deriştirmek için kullanılmıştır. Kolona yerleştirilen köpük üzerinde tiyosiyanat çözeltisinden kobalt kantitatif olarak tutturulmuş ve elüasyon ile köpükten tamamıyla geri kazanılmıştır. Daha sonra Dowex 1-X8 kolonu ile girişim yapıcı iyonlar uzaklaştırıldıktan sonra, 4-(2-piridilazo)resolsinol ile 510 nm'de spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

Garg ve ark (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, metal iyonlarının ayrılması kromatografik olarak şelatlaştırıcı reçineler kullanılarak yapılmıştır. O-vanilin kullanarak modifiye edilen silikajel, bakır, kobalt, demir ve çinkonun batch ve kolon teknikleriyle adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Metal iyonları modifiye edilmiş silikajel ile paketlenmiş kolonda tutturulmuştur.

Samara ve Kouimtzis (1985) tarafından yapılan bir çalışmada, silikajel üzerine desteklenmiş yeni bir hidrazon çeşme suyu göl ve deniz sularından Cu, Zn, Pb, Ni, Co ve Cd'un eser miktarlarını ön deriştirmek için kullanılmıştır. Kantitatif geri kazanım için şartlar belirlenmiştir. Cu, Zn, Pb, Cd ve Ni 0,1 M EDTA, Co ise 2 M perklorik asit ile kantitatif olarak elue edildikten sonra metal iyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

Tong ve ark (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, silikajel üzerine yüklenmiş 3-metil-1-fenil-4-steoril-5-pirazolon, AAS ile tayinden önce Cu, Co ve Ni için ön deriştirme ayıracağı olarak kullanılmıştır. Yöntem, sodyum klorür çözeltileri ve su örneklerinde uygulanmıştır.

Gonzalez ve ark (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, değişik tahıl örneklerindeki eser miktarlardaki kobalt, RPC-18 şelatlaştırıcı kolonunda ön deriştirme işleminden sonra etanol ile elue edilerek elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmiştir.

Dadfarnia ve Jafarzadeh (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, aktiflenmiş aluminadan oluşan bir mikrokolona FI (flow injeksiyon) sistemini bağlayarak su ve vitamin B12 örneklerinde kobalt zenginleştirilmesi ve tayini için yöntem geliştirilmiştir. Kobalt NH_3 çözeltisi ile kolondan elue edildikten sonra atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.

Moreira ve Coushikem (1985) tarafından yapılan bir çalışmada, 3-(1-imidazolil)propil grupları ile modifiye edilmiş silikajel etanol çözeltisinden metal iyonlarını adsorplamak ve ön deriştirmek için kullanılmıştır, eluent olarak etanol su karışımı içindeki 0,1 M HCl kullanılmıştır.

Apak ve ark (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi ağır metaller atık katılardan sorbent olarak kırmızı çamur ve kömür külleri kullanarak uzaklaştırılabilir. Katı sorbent ve sulu çözelti arasındaki metal iyonlarının dağılma oranlarının sorbent tipi, metal iyonlarının denge derişimleri ve sıcaklığa bağlı oldukları belirlenmiştir.

Cox ve McLoad (1986) tarafından yapılan bir çalışmada, Cr(III)'u önderiştirmek için aktiflenmiş alumina kullanılmış ve sonra 2 M HNO_3 ile elue edilmek suretiyle insan idrarındaki Cr(III)'ün tayini yapılmıştır.

Atanassova ve ark (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, zayıf yükseltgeyici ayıraç varlığında sodyum dietilditiyokarbamat Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr ve Cd' un ön deriştirilmesi için kullanılmıştır. Sudaki bu elementler Na-DTC ile kompleksleştirilmiş; sonra H_2O_2 ilavesi ile çöktürülmüş ve 5-6 saat beklemeden sonra süzölmüştür. Nehir ve içme sularında ön deriştirmeden sonra bu elementler ICP-AES ile tayin edilmişlerdir.

Bankowsky ve ark (1987) tarafından yapılan bir çalışmada, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, Sb, Mo, W, V, Cr, Ga, In, Sn, Ag, Au, Pd, Pt gibi metaller 8-merkaptokinolat kompleksleri olarak birlikte çöktürülüp mikro miktarlarının ön deriştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Oluşan çökelek nitrik asitte çözüldükten sonra atomik absorpsiyon spektrometresiyle analiz edilmiştir.

Bem ve Ryan (1984) tarafından yapılan bir çalışmada, çeşme suyu ve deniz suyu örneklerindeki Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), U(IV) ve Zn(II) metalleri 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile birlikte çöktürülüp ön deriştirildikten sonra nötron aktivasyon yöntemi ile tayini yapılmıştır. Ön deriştirme adımından sonra krom, pH 4' te hidroksil amin hidroklorür ile Cr(III)' e indirgendiği açıklanmıştır.

Smith ve ark (1984) tarafından yapılan bir çalışmada, Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, V, W ve Zr içeren bir çözeltide bu katyonlar sodyumdibenzalditiyokarbamat ile çöktürüldükten sonra çöken madde membran filtresinde süzölmüş, nitrik asit ile çözülmüş ve ICP-OES ile tayini yapılmıştır.

Nakashima ve Yagi (1984) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, sulardaki Cu, Ni ve Co hidrate olmuş zirkonyum oksit ile çöktürölmüş çökelek yüzey aktif bir çözelti yardımıyla toplandıktan sonra seyreltik HCl'de çözünmüş ve elektrotermal AAS ile tayin edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

Çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmaları aşağıdaki başlıklar altında toplamak mümkündür.

3.1.Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmamızda, kullanılan M. Karakaplan (Karakaplan, 2006) ve Arkadaşları tarafından daha önce sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandı kullanılmıştır.

3.1.1.Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının Çözeltisinin Hazırlanması

Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandından gerekli stokiometrik hesaplamalar yapılarak Merck Marka kloroform (CHCl_3) içerisinde ligandın 1×10^{-3} mol L^{-1} 'lik stok çözeltisi hazırlanmış ve bu şekilde hazırlanan organik faz deneylerde uygun seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

3.2.U(VI) Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılmak üzere U(VI) stok çözeltisi hazırlamak için Merck marka $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ tuzundan gerekli hesaplamalar yapılarak 240 mg L^{-1} 'lik U(VI) çözeltisi hazırlanmış ve deneylerde uygun seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

3.3.Diğer Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde pH ayarlamalarında 0.1 mol L^{-1} HNO_3 ve NaOH kullanılmıştır. Bunun için Merck Marka HNO_3 ve Sigma Aldrich Marka NaOH kullanılmıştır.

Deneylerde, ekstraksiyon verimine yabancı iyon etkisini incelemek amacıyla K^+ , Na^+ , Zn^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} iyonlarının Merck, Fluka ve Sigma Aldrich marka ilgili tuzlarından 1000'er mol L^{-1} 'lik çözeltiler hazırlanmış ve çalışmalarda kullanılmıştır.

3.4. Kullanılan Aletler

Deneysel çalışmalarda gerekli çözeltilerin hazırlanmasında bidistile saf su kullanılmıştır. İhtiyaç duyulan saf su laboratuvar tipi Millipore marka Direct-Q model bidistile saf su cihazından temin edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda organik faz-su fazı etkileşimini sağlamak amacıyla 100 mL'lik özel yapım kapaklı erlenmayer kullanılmıştır.

Organik faz ile Su fazının etkileşimini arttırmak amacıyla Ika marka hız ayarlı çoklu mekanik çalkalayıcı kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalar süresince tüm pH ölçümleri Mettler Toledo marka dijital pHmetre kullanılmıştır.

İşlem öncesi ve işlem sonrası su fazındaki U(VI) analizi Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP-OES kullanılarak yapılmıştır.

İşlem öncesi ve işlem sonrası organik fazdaki U(VI) analizi Perkin Elmer marka Lambda 35 model UV-VIS Spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

3.5. Ekstraksiyon İşlemi

Deneysel çalışma süresince yapılan ekstraksiyon işlemlerinde, 100 mL'lik kapaklı erlenmayerlerin içerisine deneysel şartlara göre konsantrasyonu ayarlanmış ligand çözeltisinden 10 mL, U(VI) çözeltisinden de 10-90 mL arasında değişen örnekler koyulmuş ve farklı süre ve pH'larda mekanik çalkalayıcıda deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda su ve organik fazı birbirinden ayırmak amacıyla özel yapım musluklu ayırma hunisi kullanılmış, su fazı ayrı bir falcon tüpüne, organik faz da ayrı bir falcon tüpüne alınmıştır. Daha öncede belirtildiği üzere su fazındaki U(VI) analizi ICP-OES ile, organik fazdaki U(VI) analizi ise UV-VIS spektrofotometresi ile yapılmış ve ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.

Organik faza geçen U(VI)'u tekrar su fazına daha küçük hacimlere almak amacıyla yapılan elusyon işleminde 0.2-1.0 mol L⁻¹'lik HCl ve HNO₃ çözeltileri kullanmış ve elusyon öncesi ve sonrası U(VI) analizleri yapılmış ve elusyon-önderiştirme verimleri hesaplanmıştır.

3.6. Önderiştirme İşlemi

U(V)'un sulu çözeltiden ekstraksiyon işleminde optimum koşulları belirledikten sonra, elde edilen bu koşullarda, matrix ortamındaki eser orandaki U(VI)'un önderiştirilmesi amacıyla deneyler yapılmış ve sulu fazdaki eser orandaki U(VI) çözeltilisinden 90 mL alınmış ve toplamda 10 mL organik faza alınmıştır. Bu işlem sayesinde 9 katlık önderiştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.7.MACE-U(VI) Kompleksi İçin Spektrofotometrik Tayin Metodu Geliştirilmesi

Ekstraksiyon işlemi sonucu organik fazda oluşan MACE-U(VI) kompleksinin UV-VIS spektrofotometresinde 279 nm dalga boyunda absorpsiyon yaptığı ve bu bölgede absorpsiyon piki verdiği tespit edildikten sonra, bu dalga boyunda ligand konsantrasyonu sabit tutulup, değişen U(VI) konsantrasyonuna bağlı olarak absorbans değerleri ölçülüp kalibrasyon grafiği oluşturulmuş, bu grafik sayesinde organik fazdaki U(VI) için spektrofotometrik tayin metodu geliştirilmiştir.

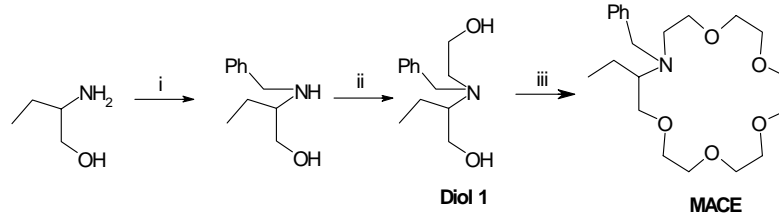
3.8.Ekstraksiyon İşleminin Standart Referans Materyal (SRM) Numunesine Uygulanması

Yapılan ekstraksiyon işlemlerinin, ekstarksiyon sonrası elusyon işlemlerinin ve önerilen spektrofotometrik tayin yönteminin doğruluğunu tespit etmek amacıyla deneysel işlemler sonucunda elde edilen optimum koşullar içerisindeki U(VI) miktarı bilinen IAEA-Soil 7 standart referans materyal (SRM) numunesine uygulanmış ve çalışmanın ve analizlerin doğruluğu bu şekilde test edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu

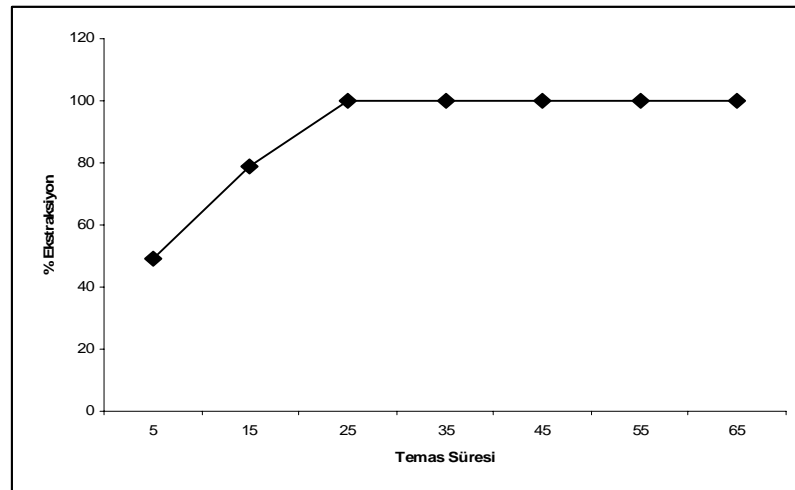
Çalışmamızda, M. Karakaplan (Karakaplan, 2006) ve Arkadaşları tarafından daha önce sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmış Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandı kullanılmıştır. Ligandın sentez mekanizması Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının Sentez Mekanizması

4.2.U(VI)’un Ekstraksiyonunda Optimim Ekstraksiyon Süresi Tespiti

Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandı ile U(VI)’un ekstraksiyon işleminde optimum temas süresini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, hazırlanan 1.10^{-5} mol/L konsantrasyonundaki U(VI) çözeltileri, 1.10^{-5} mol/L MACE ligandı içeren organik faz ile 5-65 dk sürelerinde etkileştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir.

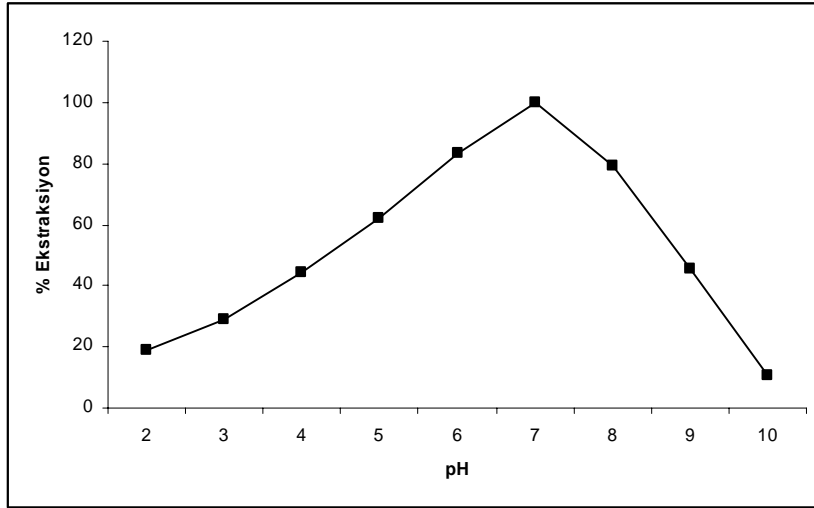


Şekil 4.2. U(VI)’un Ekstraksiyonunda Optimim Süre Tespiti

Şekil 4.2'den de görüldüğü üzere, sulu fazdaki U(VI)'un ekstraksiyonu için 25 dk'lık bir sürenin yeterli olduğu tespit edilmiş, bu sürede U(VI)'un tamamının organik faza geçtiği yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir.

4.3. U(VI)'un Ekstraksiyonunda Optimum pH Tespiti

Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandı ile U(VI)'un ekstraksiyon işleminde optimum pH'ı belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, U(VI) içeren sulu fazın pH'sı 2-10 aralığında değiştirilmiş, hazırlanan farklı pH'lardaki 1.10^{-5} mol/L konsantrasyonundaki U(VI) çözeltileri 1.10^{-5} mol/L MACE ligandı içeren organik faz ile elde edilen optimum sürede etkileştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. U(VI)'un Ekstraksiyon Verimine Optimum pH Tespiti

Şekil 4.3'den de görüldüğü üzere, Yapılan deneyler sonucunda nötral pH'da (pH 7'de) maksimum ekstraksiyon veriminin gerçekleştiği tespit edilmiş ve bu pH'da U(VI)'un tamamının organik faza geçtiği yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir. Düşük pH'larda ekstraksiyon veriminin düşük olmasının nedeni ortamdaki H^+ iyonu konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı organik fazdaki MACE ligandı ile etkileşip U(VI) yerine bağlanmasından, yüksek pH'larda ise sulu fazdaki U(VI)'un ortamdaki OH^- konsantrasyonuna bağlı olarak oksijen veya hidroksi formuna dönüşüp hidroliz olmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmüştür.

4.4. U(VI)'un Ekstraksiyon Verimine Yabancı İyon Etkisi

Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandı ile U(VI)'un ekstraksiyon işleminde optimum süreyi ve pH'ı belirledikten sonra çalışmanın devamında tespit edilen temas süresi ve pH'da; K^+ , Na^+ , Zn^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} gibi yabancı iyonların U(VI)'in ekstraksiyonuna etkisini incelemek amacıyla yapılan deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir

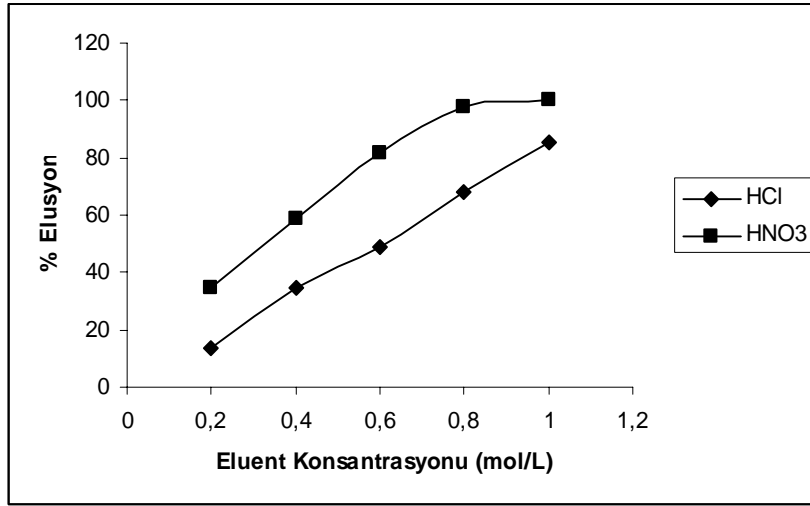
Çizelge 4.1. U(VI) Ekstraksiyon Verimine Yabancı İyon Etkisi

Yabancı İyon	% Ekstraksiyon	Yabancı İyon	% Ekstraksiyon
K^+	79,61	Cd^{2+}	65,46
Na^+	86,54	Pb^{2+}	52,72
NH_4^+	82,41	Ni^{2+}	63,35
Mg^{2+}	72,84	Cu^{2+}	70,41
Ca^{2+}	64,97	Mn^{2+}	66,69
Zn^{2+}	68,35	Fe^{3+}	58,91

Çizelge 4.1.'den de görüldüğü üzere ortamdaki yabancı iyonun atom yarıçapı ve yükü (Yük Yoğunluğu) arttıkça U(VI) ekstraksiyon veriminde düşüş olduğu yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir.

4.5. Organik Fazdaki U(VI)'un Tekrar Sulu Faza Alınması (Elusyonu)

Ekstraksiyon işlemi sonucu organik faza alınan ve Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandı ile kompleks oluşturan U(VI)'u tekrar sulu faza almak ve önderiştirmek amacıyla yapılan deneylerde, elusyon işlemi için 0.2-1.0 mol/L konsantrasyonlarında HCl ve HNO₃ çözeltileri eluent olarak kullanılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.

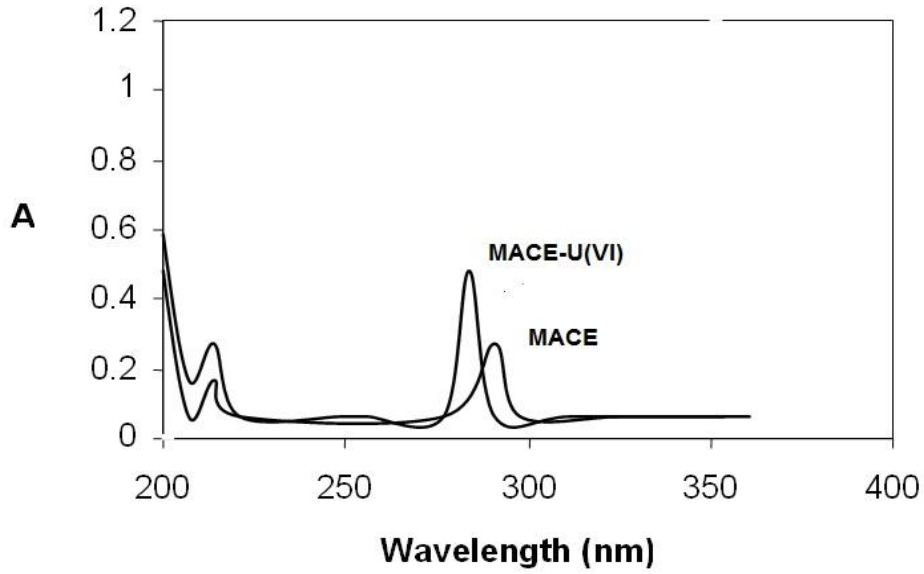


Şekil 4.4. Elusyon Verimine Asit Türü ve konsantrasyonu Etkisi

Şekil 4.4'de görüldüğü üzere, organik fazdaki U(VI)'u tekrar su fazına almak amacıyla en uygun eluentin 1.0 mol/L HNO₃ olduğu yapılan analizler sonucu belirlenmiştir.

4.6. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) Kompleksinin Absorbsiyon Spektrumu ve U(VI) için Spektrofotometrik Tayin Metodu Geliştirilmesi

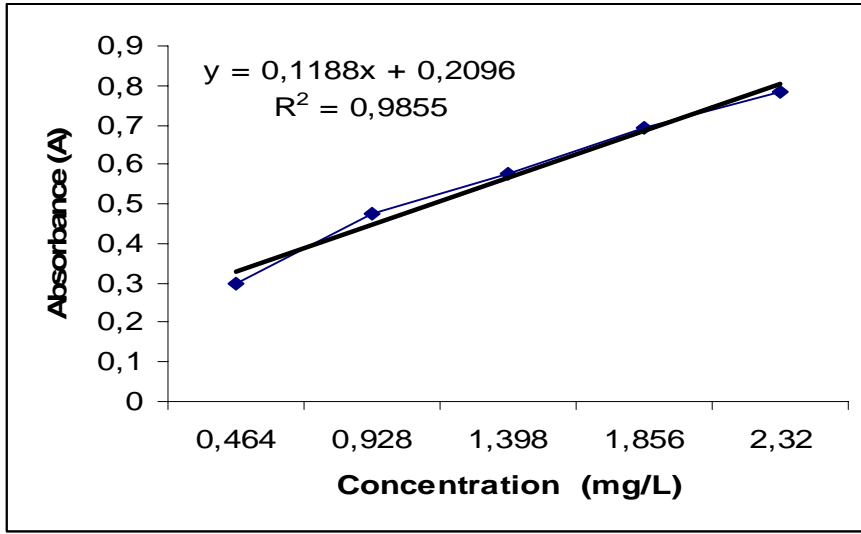
Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının ve Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) Kompleksinin Absorbsiyon Spektrumlarını incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda, önce saf Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) ligandının UV-VIS cihazında 200-800 nm dalga boylarında absorpsiyon spektrumu alındı ve 281 nm'de 0,24 absorbans değerinde bir spektrum gözlemlendi. Çalışmanın devamında ise Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) Kompleksinin UV-VIS cihazında 200-800 nm dalga boylarında absorpsiyon spektrumu alındı ve 279 nm'de 0,53 absorbans değerinde bir spektrum oluştuğu tespit edildi. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak kompleksin oluştuğu ve bu oluşan kompleks sayesinde U(VI) iyonu için spektrofotometrik bir tayin metodu geliştirilebileceği sonucuna varıldı. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının ve Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) Kompleksinin Absorbsiyon Spektrumları Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) Ligandının ve Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) Kompleksinin Absorbsiyon Spektrumları

Şekil 4.5'den de görüldüğü üzere MACE ligandının UV-VIS spektrumu alındığında 281 nm'de 0,24 absorbans şiddetinde bir pik verirken, aynı koşullarda MACE-U(VI) kompleksi 279 nm'de 0,53 absorbans şiddetinde bir pik verdiği belirlenmiştir.

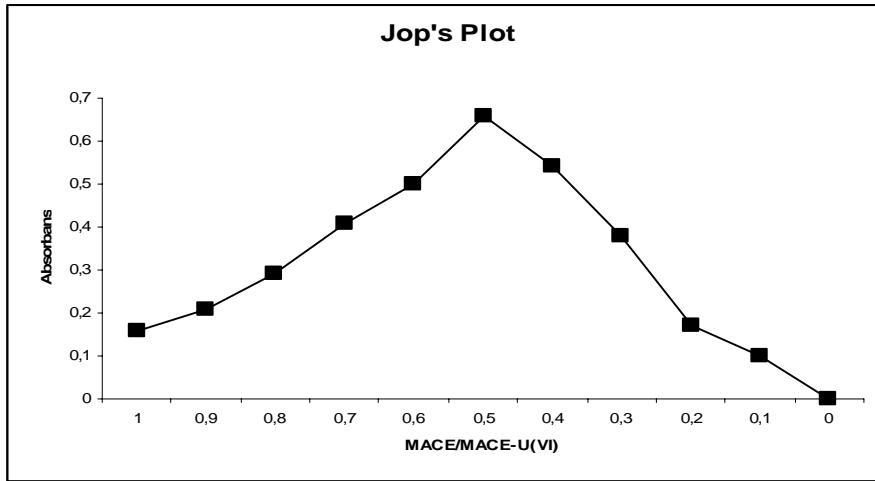
Absorbans değerindeki bu artış MACE-U(VI) kompleksinin oluştuğunu göstermekte olup, oluşan bu kompleks sayesinde U(VI)'un spektrofotometrik olarak 279 nm'de kantitatif tayini yapılmıştır. Bu tayin için önce farklı U(VI) derişimlerinde MACE-U(VI) kompleksleri hazırlanarak 279 nm'de kalibrasyon grafiği oluşturulmuş, oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE)-U(VI) kompleksinin UV-VIS Spektrofotometresinde oluşturulan Kalibrasyon Grafiği ($\epsilon=1.98 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

4.7. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) ve U(VI) Arasındaki Kompleks Stokiyometrisi Tespiti

Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) ve U(VI) Arasındaki Kompleks Stokiyometrisini Tespit etmek amacıyla yapılan deneylerde Jop's Plot metodu kullanılmış olup el elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Monoaza 18-Crown-6 Eter (MACE) ve U(VI) Arasındaki Kompleks Stokiyometrisini Tespiti (Job's Plot Yöntemi ile)

Şekil 4.7'de görüldüğü üzere, elde edilen optimum koşullarda yapılan deneylerde MACE ve U(VI) arasında oluşan kompleks stokiometrisinin 1:1 oranında olduğu tespit edilmiştir.

4.8. Ekstraksiyon İşleminin ve Spektrofotometrik Analiz Yönteminin Standart Referans Materyal (SRM) Numunesine Uygulanması

Çalışmanın doğruluğunu tespit etmek amacıyla yapılan deneyde, içerisinde 6,7 mg/kg U(VI) içeren IAEA-Soil 7 adlı SRM numunesinden 0.1 g alınıp der-HNO₃'te çözünürleştirildikten sonra, oluşan çözeltinin pH'sı 7.0'ye ayarlandı. bu çözülden 95 mL alınıp organik faz (1.10⁻⁵ mol/L MACE ligandı içeren 5 mL kloroform) ile 25 dk etkileştirildi. Ekstraksiyon işleminden sonra fazlar ayrıldıktan sonra alınan organik Faz, 1 ml 1 mol/L HNO₃ ile elusyon işlemi yapıldı. Elde edilen elusyon çözeltisindeki U(VI) miktarı ICP-OES ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Metodun SRM Numunesine Uygulanması

SRM Numunesi	Önderiştirme Faktörü	Bulunması Gereken Miktar	ICP-OES'te Okunan Değer	% Verim
IAEA-Soil 7	95	0,67 ppm	0,63 ppm	94,03

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, 2-Etil-N-Benzil-4, 7, 10, 13, 16-Pentaoksa-1-Azasiklootadekan (MACE) ligandı kullanılarak matrix ortamında bulunan U(VI)'un ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spketroskopisi (ICP-OES) ile tayin edilmiştir. Optimum koşulları belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda ise, U(VI)'un ekstraksiyon verimine ekstraksiyon süresi, pH, örnek çözelti hacmi, eluent türü ve derişimi, ve yabancı iyonların etkisi gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir. Belirlenen optimum koşullarda oluşan MACE-U(VI) kompleks bileşğinde kompleks stokiometrisini tespit etmek amacıyla Jop's plot metodu kullanılmış ve L/M oranı tespit edilmiştir. Bunun yanında belirlenen optimum koşullarda, matrix ortamında bulunan eser düzeydeki U(VI)'un ön deriştirilme işlemi yapılmıştır.

Optimum ekstraksiyon süresini tespit etmek amacıyla yapılan deneylerde, 5-60 dk arası sürelerde işlem yapılmış ve 25 dk'lık ekstraksiyon süresinde U(VI) tamamının organik faza geçtiği tespit edilmiştir.

U(VI)'un ekstraksiyon verimine pH'ın etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, pH 2-10 aralığında seri U(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler ile ekstraksiyon işlemi yapıldığında en uygun pH'nın 7.0 olduğu tespit edilmiş ve bu aralıkta yapılan ekstraksiyon işleminde U(VI)'un tamamının organik faza geçtiği tespit edilmiştir.

U(VI)'un ekstraksiyon verimine örnek çözelti hacminin etkisini incelemek amacıyla belirlenen optimum süre ve pH'da yapılan deneylerde, 5-100 mL arası çözeltiler hazırlanmış 35 mL'den sonra ekstraksiyon veriminde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Organik fazda MACE ligandı ile kompleks oluşturan U(VI)'un elusyon işlemi için HNO₃, HCl gibi asitlerin (eluentlerin) farklı konsantrasyonları (0.2-1.0 mol/L) denenmiş, yapılan deneyler sonucunda en uygun eluentin 1.0 mol/L HNO₃ olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda yapılan elusyon işleminde organik fazdaki U(VI)'un tamamı elue edilmiştir.

U(VI)'un ekstraksiyonuna yabancı iyonların (interfer) etkisini incelemek amacıyla belirlenen optimum koşullarda matrix çözeltisine yüksek konsantrasyonlarda K^+ , Na^+ , Zn^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , gibi iyonlar ilave edilmiş ve ekstraksiyon verimindeki değişim incelenmiş, ilave edilen yabancı iyonun yük/yarıçap oranı (yük yoğunluğu) arttıkça ekstraksiyon veriminde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Belirlenen optimum koşullarda organik fazda oluşan MACE-U(VI) kompleksinin stokiyometrisini (L/M oranını) tespit etmek amacıyla Job's plot metodu kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda kompleks stokiyometrisinin 1:1 oranında olduğu tespit edilmiştir. Organik fazdaki analizler 279 nm'de UV-VIS Spektrofotometresinde yapılmıştır.

Son olarak da geliştirilen metodun doğruluğunu ve kesinliğini tespit etmek amacıyla geliştirilen metod standart referans materyal (IAEA-Soil 7) numunesine uygulanmış ve elde edilen sonuçlar geliştirdiğimiz metodu desteklemiştir.

Sonuç olarak oldukça önemli bir nükleer enerji hammaddesi olan U(VI)'un ekstraksiyon yöntemiyle bulunduğu matrix ortamından selektif bir şekilde ayrılması amacıyla yapılan çalışmada, U(VI) spesifik bir şekilde ekstraksiyonu ve önderiştirilmesi sağlanmıştır. Ayrıca U(VI) analizi için UV-VIS Spektrofotometresinde alternatif bir analiz metodu geliştirilmiştir.

6. KAYNAKLAR

Abe S., Sone T., Fujii K. and Endo M., 1993. Liquid extraction of transition metal ions with macrocyclic schiff bases containing phenol or thiophene subunits, Analytica Chimica Acta, 274, 141.

Apak R., 1998. Ege Analitik Kimya Günleri, Ege Üniversitesi Basımevi, 245.

Apak R. Tütem E., Hügül M. and Hızal J.,1998. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), Water Research, 32, 2, 430

Arda M., 2000, Temel Mikrobiyoloji. Genisletilmiş İkinci Baskı. Medisan Yayın Serisi No 46, Medisan Yayınevi, Ankara.

Argekar, A. P. and Shetly A. K., 1997. Extraction of manganese (II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid and its spectrophotometric determination with formaldoxime, Analytical Sciences, 13.

Atanassova D., Stefanova V. and Russeva E.,1998. Co-precipitative preconcentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water, Talanta, 47, 1237.

Baba Y. and Inoue K,1998. Solvent extraction equilibria of copper(II) by carboxylic acids with High Acid dissociation constants, Hydrometallurgy, 21, 203.

Bankowsky Y. A., Vircaws M. V., Veveris O. E., Pelne A. R. and Vircava D. K., 1987. Preconcentration of microamunts of elements in natural waters with 8-mercaptoquinoline and bis(8-quinolyl) disulphide for their atomic absorption determination, Talanta, 34, 1, 19

Bem H. and Ryan D. E,1984. Determination of seven trace elements in natural waters by neutron activation anaysis after preconcentration with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, Analytica Chimica Acta, 66, 189.

Beheir S.H.G., Aziz M. and Shakir S., 1996. Synergistic extraction of cobalt (II) with oxine/decanoic acid solution mixtures in benzene and chloroform, J. Radioanal. Nucl.207, 117

Benedict, M., Pigford, T. H. and Levi, H. W., 1986. Nuclear Chemical

Braun T. and Abbas M. N.,1980. Spectrophotometric determination of traces of cobalt in water after preconcentration on reagent-loaded polyurethane foams, Analytica Chimica Acta, 119, 113.

Chadwick, McDowell W. J. and Baes C. f. Jr., 1988. The synergistic extraction of manganese by macrocyclic crown ethers in combination with didodecylnaaphthalene sulfonic acid: effect of macrocycle substituents, Separation Science and Technology,23, 12, 1311.

Cox A. G. and McLoad C. W.,1986. Preconcentration and determination of trace chromium(III) by flow injection/inductively coupled plasma/atomic emission spectrometry, Analytica Chimica Acta, 179, 487.

Cui, Y., Chang, X., Zhu, X., Luo, H., Hu, Z.,Zou, X., He, Q., 2007, Chemically Modified Silica Gel with p-Dimethylaminobenzaldehyde for Selective Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES, Microchemical Journal, Article in Press

Dadfarnia S. and Jafarzadeh M. H.,1999. Online trace enrichment and determination of cobalt ion as an anionic by flow injection atomic absorption spectrometry, Microchemical Journal, 63, 2, 226.

Devi N.B., Nathsarma K.C. and Chakravortty V., 1997. Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272, Hydrometallurgy, 45, 167.

Dolak İ., Karakaplan M., Ziyadanoğulları B., Ziyadanoğulları R., 2011, Solvent Extraction, Preconcentration and Determination of Thorium with Monoaza 18-Crown-6 Derivative, *Bullettin of the Korean Chemical Society*, 32(5), 1564-1568.

Dreisinger D. B. and Copper W. C., 1984. The solvent extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphinic acid mono-2-ethylhexyl ester, *Hydrometallurgy*, 12, 1.

El-Naggar H. A, Someda H. and Abdel-Gawad A.,1992. Synergistic solvent extraction of cobalt(II) by acetylaceton mixed with alcohol, ketone ether and tributyl phosphate from acetate buffer solutions, *J. Of Radioanalytical and Nuclear Chem. Articles*, 157,1, 159.

Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1008p.

Eral, M., 2011, Nükleer Yakıt Teknolojisi I, Ege Üniversitesi, İzmir.

Garg B. S, Sharma R. K., Bist J. S., Bhojak N. and Mittal S.,1999. Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanilin-immobilized silica gel, *Talanta*, 48, 1, 49.

Gandhi M. N., N. V Deopkar. and Khopkar S. M., 1993. Solvent extraction separation of cobalt(II) from nickel and other metals with cyanex 272, *Talanta*, 40, 10, 1535.

George H. M. and Henry F., 1957. Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley& Sons inc., 3.

Gonzalez M. M, Gallego M. and Valcarcel M., 2000. Continuous sorbent preconcentration for the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of ultratrace amounts of cobalt in milled wheat fractions, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 10, 4514.

Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen T.C., and Wanner, H., 2004, Chemistry Thermodynamics of Uranium, Elsevier Science, North Holland, 715s.

Gündüz T. , 1990. İnrümentel Analiz 2, Bilge Yayıncılık, Ankara.

Honjo B. T., 1997. Separation and determination of cadmium and zinc as their thenoyltrifluoroacetone complexes with dibenzo-18-crown-6 by means of synergistic extraction and atomic absorption spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem., 357, 61.

Inoue K. and Tsunomachi H, 1984. Solvent extraction of copper and nickel with SME529, Hydrometallurgy, 13, 73.

Jeffery G. H., Bassett J., Merdham T. and Denney E. C., 1989. Vogel's Testbook of Quantitative Chemical Analysis, Longman, fifth edition, 161

Jeffery G. H., Bassett J., Mendham J. and Denney R. C., 1991. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Ne York,. 162.

Karadjova I., Arpadjan S., Mandjukov P. and Deligeorgiev T.,1990. Solvent extraction of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, nickel, and zinc into methylketone with 2-(2-benzoxazolyl) malonaldehyde and 2-(2-benzoxazolyl) cyanoacetaldehyde. Extraction Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of the metals in molybdates, 115, Analyst, 1539.

Katsuta S. and Suzuki N ., 1993. Selectivity improvement in the solvent extraction of iron(III) and copper(II) with 8-quinolinol by the addition of halophenols, Anaytical Letters, 26, 5, 947.

Katz, J.J. and Seaborg, G.T., 2008, The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, Springer Company, The Netherlands, 3442p

Kazaharu Y, Arita H., Baba Y. and Inoue K.,1990. Equilibria of solvent extraction of copper(II) with 5-dodecylsalicylaldoxime, Hydrometallurgy, 23,247.

Khalid N, Chaudhri S. A., Saeed M. M. and Ahmed J., 1996. Separation and preconcentration of lead and cadmium with 4-(4-chlorophenyl)-2-phenyl-5-thiazoleacetic acid and its application in soil and sea water, Sereration Science and Technology, 31, 3, 229

Kihara T. Miyazaki S., Umetani S., Kihara S. and Matsui M., 1989. Solvent extraction of zinc with 1-(2-chloro-phenyl)-3-methyl-4-aroyl-5-pyrazolones, Analytica Chimica Acta, 187.

Kim Duag N. T. and Noro J., 1994. Solvent extraction of several divalent metal ions with benzoyltrifluoroacetone and 2-thenoyltrifluoroacetone into chloroform in the presence of tetrabutylammonium ions, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 432.

Komosawa I., Otake T. and Hattori I., 1983. Separation of cobalt and nickel using solvent extraction with acidic organophosphorus compounds, J. of Chemical Engineering of Japan, 16, 5, 384

Latinen H. A., 1960. Chemical Analysis, An Advanced Text and Reference, Mc Grav Book Company Inc., New York, p. 483.

Logeat M., Mankowski G., Molinier J. and Lenzi M., 1982. Complete separation of copper from cobalt by solvent extractin with triisooctylamine, Hydrometallurgy, 9,105.

Mahlman H.A., Leddicotte G. W. and Moore F.L., 1954. Separation of cobalt and zinc by liquid extraction”, Analytical Chemistry, 26, 12, 1939.

Marcelo S. C. Fraga I. C. S., Neto K. C. M., Euclides Q. and Filho S.,1996. Selective determination of cobalt using polyurethane foam and 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol as a spectrophotometric reagent, Talanta, 43, 1675.

Moreira J. C. and Coughikem Y.,1985. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3-(1-imidazolyl)propyl groups, Analytica Chimica Acta, 176, 263.

Moyer B. A., Delmau L. H., Lumetta G. J. and baes C. F. Jr.,1993. Extraction of Mn(II) from nitric acid by crown eter synergised cation exchange: extended equilibrium and infrared analysis, Solvent Extraction and Ion Exchange, 11, 5, 889.

Nakashima S. and Yagi M., 1984. Simultaneous determination of copper, nickel and cobalt in water by coprecipitation flotation for electrothermal atomic absorption spectrometry, Analytical Letters, Part A-Chemical Analysis, 17, 15, 1693.

Nambia D. C, Patil N. N. and Shinde V. M., 1996. Distribution studies of zinc and copper salicylates with Tris (2-ethylhexyl)phosphate, Separation science and Technology, 31-15, 2131.

Ogwuegbu M.O.C. and Oforka N.C., 1994. Solvent extraction separation studies of iron(III), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) from aqueous solution with 1-phenyl-3-methyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone, Hydrometallurgy, 34, 359.

Owusu G., 1998. Selective extractions of Zn, Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant, Hydrometallurgy, 47, 205.

Pazos C., Curieses J.P.S. and Coca J., 1991. Solvent extraction equilibrium of nickel from ammoniacal solutions by LIX 64 N, Solvent Extraction and Ion Exchange, 9,4, 569

Preston J. S. and Du Perez A. C.,1994. Synergistic effects in the solvent extraction of some divalent metals by mixtures of versatic 10 acid and pyridincarboxylate esters, J. Chem. Tech. Biotechnol., 61, 159.

Rajadhyaksha M. and Turel Z. R., 1985. A study of solvent extraction of Cu(II) with 2-mercapto benzothiazole into chloroform, J. Radioanal Nucl. Chem. Letters, 93, 3, 63.

Ralph G, Smith Jr, and Herbert L. W., 1980. A solvent extraction technique for determining nanogram per liter concentrations of cadmium, copper, nickel and zinc in sea water, Analytica Chimica Acta, 113, 39.

Rane A. T. and Nepali D. R., 1985. Solvent extraction study of cobalt(II) with 8-mercaptoquinoline, Journal of Radional. and Nuclear Chem. 90-1 , 39.

Raydberg J., Musikas C. and Chopin G. R., 1992. Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., 1

Richmond W., Tondre C., Krzyzanowska E., and Szymanowski J., 1995. Metal extraction in micellar media: A comparison of copper complexation rates and ultrafiltration yields of two isomeric E-1-(2-hydroxy-5-alkylphenyl)-1-alkanone-oximes, J.Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 4, 657.

Saito K, Taninaka I. and Murakami S., 1998. Extraction behaviour of copper(II) and silver(I) with a thiacycrown ether carboxylic acid 2-(3,6,10,13-tetra-thiacyclotetradec-1-oxo) hexanoic acid, Talanta 46, 1187.

Samara C. and Kouimtzis Th. A., 1985. Preconcentration of trace metals in natural waters with 2,2-dipyridyl-4-amino-3-hydrazino-5-merkapto-1,2,4-triazolehydrazone supported on silicajel, Analytica Chimica Acta, 174, 305.

Sandbihigraha A. and Bhaskara Sarma P. V. R., 1997. Co-extraction and selective stripping of copper and nickel using LIX 87 QN, Hydrometallurgy, 45, 211.

Saran R. Basu Baul T. S., Sirinivas P. and Khathing D. T., 1992. Simultaneous determination of trace heavy metals in waters by atomic absorption spectrometry after preconcentration by solvent extraction, Analytical Letters, 25, 8, 1545.

Sarangı K, Reddy B. R. and Das R. P.1999. Extraction studies of cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272, Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of DEHPA, PC88A and cyanex 272 and their mixtures, Hydrometallurgy, 52, 251.

Senapati D., Chaudhury G.R. and Bhaskara Sarma P. V. R. , 1994. Purification of nickel sulphate solutions containing iron, copper, cobalt, zinc and manganese, J. Chem. Tech. Biotechnol. , 59, 335.

Shetkar P. B., Gaudh J. S. and Shinde V. M., 1997. Extraction of gold(III) with triphenylphosphine sulphide and subsequent spectrophotometric determination, Separation Science and technology, 32, 11, 1937.

Skoog D. A., West. D. M. and Holler F. J., 1994. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6, Harcourt Brace College Publisher, 583

Smith C. L, Motooka J. M. and Wilson W. R., 1984. Analysis of trace metals in water by inductively coupled plasma emission spectrometry using sodium dibenzylidithiocarbamate for preconcentration, Analytical Letters, Part A, Chemical Analysis, 17, 15, 1715.

Tanaka M.,1990. Modelling of solvent extraction equilibria of Cu(II) from nitric acid and hydrochloric acid solutions with β -hydroxyoxim, 24, 317.

Tao S, Shijo Y., Wu L.,1994. Preconcentration of trace amounts of silver and cadmium by ion exchange and microextraction from water for flame atomic absorption spectrometry, Analyst, 119, 1455.

Tong A, Akama Y. and Tanaka S.,1990. Preconcentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica, Analyst, 115.

Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto Y.S., Campbell, T.F., Pfefferkorn, R. and Rouneville, J.F., 1995, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 281-318, Uranium, Uranium Alloys and Uranium Compounds, Peehs, M., Walter, T., Walter, S. (Eds.), VHC Company, Weinheim, 728p

Wassink B., Dreisinger D. and Howard J., 2000. Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms, Hydrometallurgy, 57, 235.

Zhou T. and Pesic B., 1997. A pyridine based chelating solvent extraction system for selective extraction of nickel and cobalt, Hydrometallurgy, 46, 37.

Zhu, X., Chang, X., Cui, Y., Zou, X., Yang, D., Hu, Z., , 2007 Solid-Phase Extraction of Trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with Silica Gel Modified with Curcumin from Biological and Natural Water Samples by ICP-OES, Microchemical Journal, 86,189-194

Ziyadanoğulları, B., Sözcan S., Aydın I., Temel H., 2009, Selective extraction of copper(II) from aqueous solution by using schiff bases, Polish Journal of Chemistry, 83 (9), 1591-1600

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Serdar ÇOLAK

Doğum Yeri ve Tarihi: Diyarbakır-01/11/1980

Mesleği: Öğretmen

Yabancı dili: İngilizce

Adres: Hafızıye Mah.Ercişli Emrah sok. Truva Apt 4/11 Merkez /VAN

Telefon: 0 505 792 12 09

E-mail adresi : serdarcolak@windowslive.com

EĞİTİM DURUMU

Lisans: Dicle Üniversitesi, Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü
1999 – 2004

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
2008-2014